UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

87. BAND, 3. HEFT
MIT 42 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. JUNI 1956)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1956

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währinger Straße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

87. Band / 3. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Abel, E. Über den Mechanismus der Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz 375

Bobleter, O. Beitrag zum Mechanismus der Äthylenoxydpolymerisation an Phenol 483

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über den Mechanismus der Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz

Von

E. Abel*

(Eingelangt am 10. Februar 1956)

Es wird erneut versucht, unter Ablehnung vieldiskutierter anderweitiger Mechanismen in den Mechanismen der $H_2O_2 + + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$- und der $H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow O_2$-Reaktion die Wesenszüge des Gesamtmechanismus der Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz zu sehen. Eine Reihe von Effekten, die auf dieser Grundlage zunächst nicht gedeckt erscheinen, werden erfaßt, sofern man im Substrat den Bestand von Verbindungen zwischen Wasserstoffperoxyd und Ferro- und Ferriion und die Mechanismen der Reaktionen dieser Verbindungen in Betracht zieht.

Das im Vorjahre erschienene Werk „Catalysis. Fundamental Principles" von *Paul H. Emmett*[1] veranlaßt mich, zu dem im Titel genannten Gegenstand erneut Stellung zu nehmen, keineswegs aus persönlichen Gründen, obwohl mein Anteil[2] an der Erörterung der bezüglichen Fragen

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] New York: Reinhold Publishing Corporation. 1955.

[2] a) Österr. Chem.-Ztg. **49**, 79 (1948) (vorläufige Mitteilung); Mh. Chem. b) **79**, 457 (1948); c) **80**, 776 (1949); d) **81**, 685 (1950); e) **82**, 1104 (1951); f) **84**, 416 (1953); g) **84**, 419 (1953); ferner aus dem Jahre des Erscheinens des genannten Werkes: h) **86**, 10 (1955); i) **86**, 326 (1955); schließlich Mh. Chem. **87**, 244 (1956). — Zur Publikation e) verdanke ich Kollegen *Dr. H. Tompa* den Hinweis, daß die von *W. G. Barb, H. J. Baxendale, Ph. George* und *K. H. Hargrave*, Trans. Faraday Soc. **47**, 591 (1951), vorausgesetzte Stationaritätsbedingung für Ferroion mit dem von diesen Autoren angenommenen Mechanismus des Reaktionsverlaufes nicht verträglich zu sein braucht und es gewiß auch nicht ist; denn es wird durch diese Stationaritätsbedingung eine Beziehung zwischen den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer festgelegt, die mit der aus dem angenommenen Mechanismus

seitens des Bearbeiters des betreffenden Kapitels[3], *E. L. King*'s, kaum flüchtiger hätte Erwähnung finden können[4a], vielmehr aus sachlichen Gründen, weil mir diese Bearbeitung ein angemessenes Bild der Sachlage nicht zu geben scheint. Bei dem großen Ansehen, dessen sich das Buch erfreut, und bei der Verbreitung, die es gefunden, dürfte eine Diskussion nicht unerwünscht sein.

Als wesentliche Voraussetzung für das Zutreffen eines Mechanismus, betreffend die Gruppe jener Reaktionen, die als Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz zusammenzufassen sind, muß offenbar die gelten, daß solcher Mechanismus *die Gesamtheit* der Vorgänge zu decken vermag, die zwischen

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \text{ und } H_2O_2 \rightarrow O_2$$

gelegen sind. Es ist *dasselbe Reaktionenpaar*

$$H_2O_2 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \qquad (I)$$

$$H_2O_2 + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ + O_2, \qquad (II)$$

das von der erstgenannten Umsetzung (I), gleichsam dem Start zur Erreichung „stationären" Niveaus, zu (angenähertem[4b]) Gleichverlauf von (I) und (II), das ist zu (praktisch erreichter[4b]) „Stationarität" führt; es können daher lediglich Konzentrations*veränderungen* sein, die hier den einen, dort den anderen Mechanismus-*teil* hervortreten lassen. Wenn daher im folgenden der Kürze halber von Ferro-Seite und Ferri-Seite die Rede ist, so beschreibt diese bruttogemäße Ausdrucksweise Reaktionsbilder lediglich quantitativer, nicht qualitativer Verschiedenheit.

Unter Beachtung dieser Bemerkung muß ein Mechanismus, der den Reaktionsweisen im H_2O_2-Fe^{2+}-Fe^{3+}-System Genüge leistet, nachfolgenden experimentellen Ergebnissen Rechnung tragen.

---

folgenden kinetischen Beziehung zwischen den zeitlich wechseinden Konzentrationen im allgemeinen unvereinbar ist. — Die thermodynamischen Hinweise in c) finden in f) ihre dem Konzentrationenwechsel angepaßte Ergänzung.

[3] Vol. II, S. 441ff., „Reactions involving Hydrogen Peroxide and Iron in Oxidation States (II) or (III)".

[4a] Lediglich der in Anm. 2 unter a) verzeichneten „Vorläufigen Mitteilung" wird Erwähnung getan.

[4b] In exakter Ausdrucksweise liegt, wie verfeinerte Versuche gezeigt haben, im Zuge des Reaktionenverlaufes strenge Stationarität nicht vor, vielmehr lediglich zeitlich relativ kaum merkliche Veränderung des Gehaltes an analytisch weitaus überschüssiger Ferri-Oxydationsstufe. In diesem Sinne sei auch im folgenden „Stationarität" bzw. „Ferro-Ferriion-Katalyse von Wasserstoffperoxyd" [siehe Anm. 2a), b)], verstanden.

An der Ferro-Seite:

Oxydation von Ferro- zu Ferriion, in bimolarer Umsetzung zwischen ersterem und Wasserstoffperoxyd, begleitet von mit der H^+-Ionkonzentration antibat[5] verlaufenden Reduktion von Ferriion zu Ferroion (H_2O_2-Katalyse); bei dem hohen Verhältnisse ($\sim 5 \cdot 10^4$) zwischen den numerischen Beträgen der Geschwindigkeitskoeffizienten von (I) und (II) kann die Kinetik dieser Reduktion nicht schlechthin von der Ferri-Seite auf die Ferro-Seite übertragen werden, es muß offenbar an der Ferro-Seite zu einer *Katalyse dieser Reduktion* kommen (Effekt „A"), ohne daß diese an der Ferri-Seite praktisch in Erscheinung zu treten vermag. Um mit der Erfahrung übereinzustimmen[6], muß diese an der Ferro-Seite wirkende Katalyse eine solche sein, daß sie mit steigendem Ferriiongehalt von letzterem schließlich unabhängig wird (Effekt „B").

An der Ferri-Seite:

Reduktion von Ferri- zu Ferroion, die, eben dank des genannten Koeffizientenverhältnisses, praktisch momentan zu H_2O_2-Katalyse führt. Ihre Kinetik ist folgendermaßen zu beschreiben:

Monomolarität in bezug auf jeden der beiden Anteile — $[Fe^{3+}]$[7] und dessen Hydrolyseprodukt $[Fe(OH)^{2+}]$ —, in die sich Ferriion teilt[8, 9]; in weitem Umfange Monomolarität in bezug auf H_2O_2 („Ferro-Ferriion-Katalyse von Wasserstoffperoxyd"); Unterschreiten der Monomolarität unter gewissen, weiter unten zu besprechenden Bedingungen (Effekt „C"); in bezug auf H^+-Ion-Reaktionsordnung — 1; auch hier ist ein Unterschreiten dieser Reaktionsordnung unter Umständen beobachtbar (Effekt „D").

Zur Klärung der genannten Reaktionsweisen sind während der letzten beiden Dezennien seitens einer Reihe von Forschern[10] Mechanismen

[5] Die Wiedereinführung der Begriffe symbat und antibat, die in früherer Zeit vielfach gebräuchlich waren, wäre empfehlenswert; sie bezeichnen in kurzer Ausdrucksweise eine mit dem Verlaufe einer Variabeln gleich- bzw. entgegengerichtete Abhängigkeit.

[6] *W. G. Barb, H. J. Baxendale, Ph. George* und *K. R. Hargrave*, Trans. Faraday Soc. **47**, 462 (1951).

[7] Wie üblich, bezeichne runde Klammerung praktisch gesamt-analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

[8] Siehe Anm. 2, g).

[9] Von dem Vorliegen einer Fe^{3+}-Ion-Anion-Additionsverbindung sei abgesehen.

[10] *F. Haber* und *J. Weiss*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **147**, 332 (1934). — *J. Weiss*, Discussions Faraday Soc. **2**, 212 (1947). — *E. Abel*, siehe Anm. 2. — *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. **2**, 1 (1948). — *J. Weiss* und *C. W. Humphrey*, Nature **163**, 691 (1949). — *W. G. Barb, J. H. Baxendale, Ph. George* und *K. R. Hargrave*, Nature **163**, 692 (1949). — *W. C. Bray* und *S. Petersen*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1404 (1950). — *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. **4**, 914 (1950). — *B. Baysal*, Comm.

vorgeschlagen worden, unter denen mir — gleich manchem anderen Mechanismus[11] — auch jener kaum zuzutreffen scheint, der in dem eingangs genannten Werk mit besonderem Nachdruck hervorgehoben und ausführlich diskutiert wird: es ist der seitens *A. E. Cahills* und *H. Taubes*[10] auf Grund von Isotopenstudien entwickelte Mechanismus; in Form einer Kettenreaktion gekleidet[12], spaltet dieser sich in zwei Reaktionswege auf, von denen der eine „chain initiating" plus „chain breaking", der andere „chain carrying" darstellen soll.

Der erstgenannte Weg schließt sich recht eng an jenen an, den ich selbst vor einigen Jahren als sehr wahrscheinlich angenommen habe[13]: der Mechanismus setze sich lediglich aus den Schritten (über OH und HO_2) zusammen, die sich zu den Reaktionen (I) und (II) vereinen, wobei die große Verschiedenheit der Reaktionsbilder zwischen der Ferro- und Ferri-Seite lediglich auf das bereits genannte hohe Koeffizientenverhältnis zurückzuführen sei[14]. *Cahill* und *Taube* sehen die H^+-Ionabhängigkeit der Geschwindigkeit von (II) nicht in der Partnerschaft des HO_2^--Ions, sondern fassen die Vorlage des Gleichgewichtes ins Auge:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons Fe(HO_2)^{2+} + H^+;\ K_i,$$

gefolgt von

$$Fe(HO_2)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2,$$

eine Variante, die auch den nachfolgenden Überlegungen zugrunde gelegt sei.

Der zweitgenannte Weg indessen, der, dem vorhin genannten parallel, mit

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{4+} + 2\ OH^-\ ^{15}$$

Fac. Sc. Univ. Ankara **III**, 17 (1950). — *W. G. Barb, J. H. Baxendale, Ph. George* und *K. R. Hargrave*, Trans. Faraday Soc. l. c. (Anm. 2 und 6). — *A. G. Parts*, Nature **168**, 79 (1951). — *S. Petersen*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3521 (1951). — *J. A. Christiansen*, Acta Chem. Scand. **6**, 1056 (1952). — *V. Sten Andersen*, ebenda **6**, 1090 (1952). — *E. Onat* und *A. G. Parts*, Austral. J. Sci. **15**, 30 (1952); Comm. Fac. Sc. Univ. Ankara **IV**, 17 (1952). — *A. E. Cahill* und *H. Taube*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2312 (1952). — *J. A. Christiansen*, Acta Chem. Scand. **9**, 272 (1955). — *J. Koefoed*, ebenda **9**, 283 (1955).

[11] Siehe etwa Anm. 2, b) und h).

[12] Siehe aber Österr. Chem.-Ztg. **56**, 305 (1955).

[13] Anm. 2, a), b).

[14] Über die damalige Deutung von Effekt „A" auf Grund der zu jener Zeit allein vorliegenden Arbeit von *F. Haber* und *J. Weiss*[10] vergleiche die in der vorstehenden Anmerkung genannte Publikation b).

[15] Zerlegt in

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{4+} + 2\,e \qquad 2\,e + H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^-,$$

beinhaltet letzterer Schritt eine trimolare Reaktion, wie eine solche natürlich möglich, aber doch gewiß nicht wahrscheinlich ist.

als offenbar geschwindigkeitsbestimmendem Schritt einsetzt und über $Fe(HO_2)^{3+}$ (im Gleichgewicht mit Fe^{4+} und H_2O_2) und HO_2 zu H_2O_2-Zersetzung führt, steht offenbar weder mit den Beobachtungen an der Ferro-, noch mit jenen an der Ferri-Seite im Einklang. Die Annahme von Fe^{4+} „as the principle product of the interaction of H_2O_2 and Fe^{2+}"[16] würde an der Ferro-Seite, unter Ausschluß der $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$-Oxydation, ($H^+$-Ion-unabhängige) H_2O_2-Katalyse bedingen; an der Ferro-Seite könnte es anderseits infolge dieses Parallelweges zu der in sehr weitem Umfang bestätigten Reaktionsordnung in bezug auf H^+ (— 1) keineswegs kommen.

Im Hinblick auf diese vielfachen vergeblichen Bemühungen, im Sinne der eingangs genannten Voraussetzung einen den *Gesamtvorgang* deckenden Mechanismus aufzustellen, scheint es mir angezeigt, zu versuchen, ob nicht unter Festhaltung an den Reaktionen (I) und (II) als einzigen bruttogemäßen Teilvorgängen gewisse Modifikationen ihrer sie bedingenden Schritte die Effekte — „A, B, C, D" — decken könnten, die bisher durch sie nicht gedeckt erscheinen.

Die Effekte „A" und „B" betreffen die Ferro-Seite. Die gemäß obigen Ausführungen daselbst zu vermutende *Katalyse der Ferriionreduktion*, das ist indirekt die an der Ferro-Seite einsetzende H_2O_2-Katalyse (Effekt „A"), dürfte auf den Mechanismus

$$k; \quad Fe^{2+} + H_2O_2 \rightleftarrows Fe(HO_2)^+ + H^+; \quad k'$$

$$^{17}\,(k_{II})_o; \quad Fe(HO_2)^+ + Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + HO_2$$

$$HO_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$$

$$H_2O_2 + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ + O_2 \quad (II)$$

zurückzuführen sein, wie ich bereits kürzlich ausgeführt habe[18] und hier der Vollständigkeit halber wiederholt sei.

Um mit der Erfahrung in Einklang zu bleiben[19], muß vorausgesetzt werden, daß die Lage der in obigem Mechanismus verzeichneten Geschwindigkeitskoeffizienten eine solche sei, daß die Geschwindigkeit des zweiten Schrittes unter extremen Bedingungen mit der Geschwindigkeit der Rechtsreaktion des ersten Schrittes erfolgreich konkurrieren könne. Dann ist auf stationärem Niveau

$$[Fe(HO_2)^+] = \frac{k\,[H_2O_2]\,[Fe^{2+}]}{(k_{II})_o\,[Fe^{3+}] + k'\,[H^+]},$$

[16] L. c., S. 2316.

[17] Die Indizes o und i weisen auf die Ferro- bzw. Ferri-Seite hin.

[18] Mh. Chem. **87**, 244 (1956).

[19] *Barb, Baxendale, George, Hargrave*, l. c. (Anm. 6), S. 471, 472.

und somit

$$\left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)_o = (k_{II})_o\,[Fe(HO_2)^+]\,[Fe^{3+}] = (k_{II})_o\,\frac{k\,[H_2O_2]\,[Fe^{2+}]\,[Fe^{3+}]}{(k_{II})_o\,[Fe^{3+}] + k'\,[H^+]},$$

$$\left(-\frac{d(Fe)^{2+}}{dt}\right)_o = \left(\frac{d(Fe^{3+})}{dt}\right)_o = 2\,[H_2O_2]\,[Fe^{2+}]\left\{k_I - k\,\frac{(k_{II})_o\,[Fe^{3+}]}{(k_{II})_o\,[Fe^{3+}] + k'\,[H^+]}\right\},$$

wo k_I der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (I) bzw. ihres geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$$

ist;

$$\left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_o = [H_2O_2]\,[Fe^{2+}]\left\{k_I + k\,\frac{(k_{II})_o\,[Fe^{3+}]}{(k_{II})_o\,[Fe^{3+}] + k'\,[H^+]}\right\}.$$

Mit steigender Ferriionkonzentration, wenn

$$(k_{II})_o\,[Fe^{3+}] \gg k'\,[H^+],$$

entarten diese Beziehungen zu

$$\left.\begin{array}{c}\left(-\frac{d(Fe^{2+})}{dt}\right)_o = \left(\frac{d(Fe^{3+})}{dt}\right)_o \\ \left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_o\end{array}\right\} = [H_2O_2]\,[Fe^{2+}]\cdot\left\{\begin{array}{c}[2\,(k_I - k)] \\ (k_I + k)\end{array}\right.,$$

das heißt, der $[Fe^{2+}]$ - t-, $[H_2O_2]$ - t-, (O_2) - t-Verlauf wird an der Ferro-Seite *unabhängig vom Ferrisalzgehalt.* Das ist gerade das, was *Barb, Baxendale, George* und *Hargrave*[19] gefunden haben (Effekt „B"); quantitative Verifizierung dieser Beziehungen wäre erwünscht, doch reicht das vorliegende Versuchsmaterial hierzu nicht aus.

Die Effekte „C" und „D" betreffen die Ferri-Seite. Soweit sich Reaktion (II) über das K_i-Gleichgewicht vollzieht, ist $Fe(HO_2)^{2+}$ Reaktionsträger, der formelgemäß monomolar zerfällt. Solcher Zerfall verläuft nun aber über — zu geringem Bruchteil der Gesamtkonzentration vorhandene — aktivierte Moleküle[20] (Index a), und deren Konzentration — $[Fe(HO_2)^{2+}]_a$ — ist nur dann proportional der Gesamtkonzentration — $[Fe(HO_2)^{2+}]$ —, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit — $\varkappa_a\,[Fe(HO_2)^{2+}]_a$ — gegenüber der Desaktivierungsgeschwindigkeit — $\varkappa'\,[\,]\,[\,]_a$ — vernachlässigbar ist. Andernfalls — und diese Annahme sei hier weiterhin verfolgt — führt stationäres Gleichgewicht zwischen Schaffung — $\varkappa\,[\,]^2$ — und Verbrauch der aktivierten Moleküle im vorliegenden Falle zur Bedingung:

---

[20] Siehe z. B. *C. N. Hinchelwood*, „The Kinetics of Chemical Change", S. 75. Oxford: The Clarendon Press. 1947.

$$\varkappa\,[\mathrm{Fe(HO_2)^{2+}}]^2 = \{\varkappa'\,[\mathrm{Fe(HO_2)^{2+}}] + \varkappa_a\}\,[\mathrm{Fe(HO_2)^{2+}}]_a,$$

so daß

$$\left(-\frac{d(\mathrm{H_2O_2})}{dt}\right)_i = 2\left(\frac{d(\mathrm{O_2})}{dt}\right)_i = \varkappa_a\,[\mathrm{Fe(HO_2)^{2+}}]_a = \varkappa_a\,\frac{\varkappa\,[\mathrm{Fe(HO_2)^{2+}}]^2}{\varkappa'\,[\mathrm{Fe(HO_2)^{2+}}] + \varkappa_a}.$$

Da

$$[\mathrm{Fe(HO_2)^{2+}}] = K_i\,\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]\,[\mathrm{H_2O_2}]}{[\mathrm{H^+}]},$$

wird

$$\left(-\frac{d(\mathrm{H_2O_2})}{dt}\right)_i = \varkappa_a\,\frac{\varkappa\,K_i^2\,[\mathrm{Fe^{3+}}]^2\,[\mathrm{H_2O_2}]^2}{\{\varkappa'\,K_i\,[\mathrm{Fe^{3+}}]\,[\mathrm{H_2O_2}] + \varkappa_a\,[\mathrm{H^+}]\}\,[\mathrm{H^+}]} =$$

$$= \bar{\varkappa}_a\,\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{H^+}]}\cdot\frac{[\mathrm{H_2O_2}]^2}{[\mathrm{H_2O_2}] + q\,\dfrac{[\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]}},$$

wo

$$\varkappa_a = \frac{\varkappa_o\,\varkappa\;K_i}{\varkappa'}; \qquad q = \frac{\varkappa_a}{K_i\,\varkappa'},$$

und in Verfolgung der H_2O_2-Katalyse bei (praktischer) Konstanz von $[Fe^{3+}]$ und $[H^+]$:

$$\left(-\frac{d(\mathrm{H_2O_2})}{dt}\right)_i = (\bar{\varkappa}_a)\,\frac{[\mathrm{H_2O_2}]^2}{[\mathrm{H_2O_2}] + (q)},$$

wo

$$(\bar{\varkappa}_a) = \bar{\varkappa}_a\,\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{H^+}]}; \qquad (q) = q\,\frac{[\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]}.$$

Diese Beziehungen geben die Deutung der Effekte „C" und „D"; sie erklären die fallweise Abweichung der Geschwindigkeit der H_2O_2-Katalyse, an der Ferri-Seite, von Monomolarität in bezug auf (H_2O_2)[21] (Effekt „C") und von Reaktionsordnung -1 in bezug auf $[H^+]$ (Effekt „D"). *Die Reaktionsordnung in bezug auf (H_2O_2) liegt im allgemeinen zwischen 1 und 2, jene in bezug auf $[H^+]$ zwischen -1 und -2.*

Was *Wasserstoffperoxyd* betrifft, so ist diese Abweichung von Monomolarität um so ausgeprägter, je kleiner (H_2O_2) gegenüber $\dfrac{[H^+]}{(Fe^{3+})}$ ist, bei konstanter H^+-Ion-Konzentration also je kleiner der Wasserstoffperoxyd- und je kleiner der Ferriiongehalt ist, oder in anderer Ausdrucksweise, je niedriger das Produkt aus (H_2O_2) und (Fe^{3+}) gelegen ist. Dies aber ist, was *Barb*, *Baxendale*, *George* und *Hargrave* einerseits[10, 22], *Sten*

[21] Der Ersatz durch runde Klammerung ist an dieser Stelle wohl belanglos.

[22] L. c. (Anm. 2), S. 603ff. — Abweichungen von der Monomolarität treten also nicht bloß auf, wenn die Konzentration an Wasserstoffperoxyd niedrig ist gegenüber jener an Ferriion, sondern insbesondere bei niedrigen Gehalten *sowohl* von Wasserstoffperoxyd *als* von Ferriion (siehe *V. Sten Andersen*, l. c.).

Andersen anderseits[10] gefunden haben; die Abweichung steigt wegen abnehmenden H_2O_2-Gehaltes mit Fortschritt der Katalyse (Effekt „C"), braucht aber bei relativ hohem Anfangsgehalt an H_2O_2, bei nicht zu niedrigem Ferrisalzgehalt und geringer Azidität innerhalb eines weiten Ausmaßes an Sauerstoffentwicklung kaum merklich zu sein; unter geeigneten Versuchsbedingungen wird die *Monomolarität* weithin gewahrt erscheinen, und der monomolare Geschwindigkeitskoeffizient (k_{mono}) wird dann erst bei 70-, 80-, 90%igem Aufbrauch an H_2O_2 zu sinken beginnen; alle Katalyseversuche aus älterer Zeit[23] bestätigen dies. Im Rahmen solcherart gewählter Versuchsbedingungen liegt mithin praktische Stationarität hinsichtlich der Gehalte der beiden Eisen-Oxydationsstufen, also praktisch Gleichverlauf von (I) und (II) vor: *Ferro-Ferriion-Katalyse von H_2O_2* (siehe S. 376).

Auch der *Einfluß von H^+-Ion* auf die Katalysegeschwindigkeit läßt sich aus obigen Beziehungen ablesen: die Reaktionsordnung wird mit steigendem H^+- und niedrigem H_2O_2-Gehalt im allgemeinen langsam unterhalb -1 sinken (Effekt „D") und erst bei außerordentlich geringer H_2O_2-Konzentration die Ordnung -2 erreichen. Bei $(Fe^{3+}) = 0{,}05$ (Mol/L) und unter Variation von $[H^+]$ im Verhältnis 1 : 9 (Größenordnung 10^{-2}) fanden *Baxendale* und Mitarbeiter[24] ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis 12,8 : 1. — Ungefähr in gleichem Tempo dürfte unter solchen extremen Verhältnissen die Reaktionsordnung bezüglich Fe^{3+} über $+1$ ansteigen.

Sind die Versuchsbedingungen so getroffen, daß die *Abweichungen von der Monomolarität* in der zeitlichen Verfolgung des entwickelten Sauerstoffs experimentell zum Ausdruck kommen, so ist nach obigem dessen zeitlicher Verlauf — bei praktischer Konstanz von $[Fe^{3+}]$ und $[H^+]$ — durch die Differentialgleichung gegeben, sofern a die Anfangskonzentration an H_2O_2 ist, x die dem Zeitpunkte t zugeordnete Abnahme an H_2O_2 $\left(\frac{x}{2}\right.$ Mole entwickelten Sauerstoffs$\left.\right)$:

$$\frac{dx}{dt} = (\bar{\varkappa}_a)\,\frac{(a-x)^2}{(a-x)+(q)},$$

und integriert

$$\frac{1}{t}\left\{\ln\frac{a}{a-x} + (q)\,\frac{x}{a\,(a-x)}\right\} = (\bar{\varkappa}_a) = k_{mono} + \frac{1}{t}\,(q)\,\frac{x}{a\,(a-x)},$$

wobei das zweitangeschriebene Glied

[23] Siehe betreffs älterer Literatur Anm. 2, b).
[24] L. c. (Anm. 2), S. 606, Tabelle III, Fig. 10.

$$\frac{1}{t}\, q\, \frac{[H^+]}{[Fe^{3+}]}\, \frac{x}{a\,(a-x)}$$

die Abweichung von Monomolarität (k_{mono}) anzeigt.

Es liegt meines Wissens nur ein einziger Versuch[25] vor, bei dem unter Registrierung der Zeiten und genauer numerischer Angabe der jeweiligen H_2O_2-Konzentrationen die H_2O_2-Katalyse bis weit in das Gebiet der in Rede stehenden Abweichungen von Konstanz des monomolar berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{mono} sehr sorgfältig verfolgt wurde[26]. Die Kinetik dieses Versuches auf Grund der hier entwickelten Darlegungen gibt Tabelle 1. Sie zeigt, in *partieller* Berechnung, in Kol. 7 das Absinken des monomolar berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{mono}, demgegenüber in der letzten Kol. 10 die nach obigen Beziehungen berechneten $(\bar{\varkappa}_a)$-Werte, die sich mit $(q) = 0{,}003$ (Mol/l; 25° C) in der Tat als sehr befriedigend konstant erweisen. Dies gibt für q:

$$q = (q)\,\frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]} = 0{,}003\,\frac{0{,}004}{0{,}01} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\ [(\text{Mol/l});\quad 25°\ \text{C}];$$

$$(\bar{\varkappa}_o)_{\text{Mittel}} = 0{,}0397\ (\text{Min.}^{-1};\quad 25°\ \text{C}).$$

Betrachtet man gemäß Tabelle 1 etwa bis $t = 30'$ (H_2O_2-Aufbrauch 64%) die Monomolarität als praktisch gewahrt, so erhält man

$$(k_{\text{mono}})^{64\%}_{\text{Mittel}} \cdot [H^+] = 0{,}036 \cdot 0{,}01 = 3{,}6 \cdot 10^{-4},$$

während sich theoretisch unter Berücksichtigung der Hydrolyse von Fe^{3+}-Ion ($K_H = 3{,}3 \cdot 10^{-3}$)[2 g] in sehr guter Übereinstimmung

$$k_{\text{mono}} \cdot [H^+] = \{8{,}75\,[Fe^3] + 3{,}8\,[Fe(OH)^{2+}]\}\,10^{-2} =$$
$$= (8{,}75 \cdot 0{,}003 + 3{,}8 \cdot 0{,}001)\,10^{-2} = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$$

ergibt.

Enthalten die hier angeführten Überlegungen die angemessene Deutung der so sehr verschiedenartigen Reaktionsbilder im System H_2O_2, Ferroion, Ferriion, dann sind es in der Tat lediglich die Reaktionen (I) und (II) mit den Mechanismen

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \underline{OH}\ ^{27}$$
$$\underline{OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-}$$
$$H_2O_2 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \quad (I)$$

[25] *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. 2, 1 (1948), S. 5, Tabelle 1.

[26] Zwei zeichnerische Darstellungen bei *Baxendale* und Mitarbeitern [l. c. (Anm. 2), S. 604, Fig. 6, und S. 605, Fig. 7] zeigen qualitativ den gleichen Effekt.

[27] Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind unterstrichen.

Tabelle 1

$(Fe^{3+}) = 0{,}004$; $[H^+] = 0{,}01$; 25° C

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t Min	Δt	$(a-x)\cdot 10^5$	$(x_2-x_1)\cdot 10^5$	$\lg(a-x)+2$	$\Delta \ln(a-x)$	$\frac{\Delta \ln(a-x)}{\Delta t} = k_{\text{mono}}$	$\frac{x_2-x_1}{(a-x_1)(a-x_2)}$	$\frac{\frac{x_2-x_1}{(a-x_1)(a-x_2)}}{\Delta t}$	$(\bar{x}_a)$
0	—	4710	—	0,6730	—	—	—	—	—
2	2	4426	284	0,6460	0,0622	(0,0311)	1,370	0,685	(0,0331)
4	2	4139	287	0,6169	0,0670	0,0335	1,565	0,782	0,0358
7	3	3707	432	0,5690	0,1100	0,0367	2,77	0,923	0,0395
10	3	3264	443	0,5137	0,1270	0,0423	3,67	1,22	0,0460
15	5	2754	510	0,4400	0,1695	0,0339	5,70	1,14	0,0373
20	5	2305	449	0,3627	0,1775	0,0355	7,12	1,42	0,0398
30	10	1622	683	0,2101	0,351	0,0351	18,35	1,83	0,0426
40	10	1168	454	0,0675	0,327	0,0327	24,0	2,40	0,0399
50	10	$867_{,2}$	301	0,9381—1	0,297	0,0297	29,8	2,98	0,0387
60	10	$655_{,4}$	212	0,8165—1	0,279	0,0279	37,4	3,74	0,0391
80	20	$402_{,1}$	253	0,6043—1	0,487	0,0243	96,3	4,81	0,0387
100	20	$268_{,6}$	$133_{,4}$	0,4291—1	0,402	0,0201	124	6,20	0,0387
119	19	$195_{,9}$	$72_{,7}$	0,2920—1	0,360	0,0190	139	7,32	0,0400
								Mittel	0,0397

[29] $H_2O_2 + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(HO_2)^{2+} + H^+$ $\quad$ $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightleftarrows Fe(HO_2)^+ + H^+$

$Fe(HO_2)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2$ [27] $\quad$ $Fe(HO_2)^+ + Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + HO_2$ [27]

$HO_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$ $\quad$ $HO_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$

$$H_2O_2 + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ + O_2 \text{ (II)},$$

die für das gesamte Reaktionsgeschehen im genannten System allein verantwortlich sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Mechanismus der Reaktionen (I) und (II) den Mechanismus der Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz selbst im Detail wiedergibt, sofern im Substrat der Bestand von Verbindungen von Wasserstoffperoxyd mit Ferroion und mit Ferriion und die Mechanismen der Reaktionsweisen dieser Verbindungen in Betracht gezogen werden. Zur Sicherstellung der numerischen Zusammenhänge bedarf es allerdings noch vielfacher experimenteller Untersuchungen. Für die vieldiskutierten, als Wesenszüge des Mechanismus im System H_2O_2, Fe^{2+}, Fe^{3+} vermuteten Reaktionen zwischen H_2O_2 und den Radikalen OH und HO_2 scheint sich keinerlei Raum zu ergeben[30].

[28] Es sei angemerkt, daß in der Annahme des Vorliegens gerade nur der angegebenen (sauern) Ferro- und Ferri-Peroxyde eine gewisse Willkür gelegen ist, die aber durch die Erfahrung gerechtfertigt erscheint. Immerhin könnte auch an $Fe(HO_2)_2^+$ gedacht werden; seine mit abnehmender H_2O_2-Konzentration zunehmende Zerlegung könnte wohl auch zu Effekt „C" beitragen.

[29] Das Versuchsmaterial ist zu spärlich, um den Parallelweg über

$$HO_2^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2$$
$$HO_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$$

völlig ausschließen zu können.

[30] Auch das soeben erschienene Werk „Hydrogen Peroxide" von *W. C. Schumb, Ch. N. Satterfield* und *R. L. Wentworth* (No. 128 der Monograph Series, herausgegeben von der American Chemical Society, 1955, New York: Reinhold Publishing Corporation. London: Chapman & Hall Ltd.) weist (S. 492) trotz des Widerspruchs[2] des von *Baxendale* und Mitarbeitern entwickelten Mechanismus mit der Erfahrung auf die in letzterem enthaltene Teilreaktion $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$ hin, in irrtümlicher Annahme der „extensive experimental justification" dieser Umsetzung.

Zur Chemie des 4-Hydroxy-cumarins

V. Mitteilung: Synthesen des
4′-Hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarins)

Von

E. Ziegler, H. Junek und G. Wildtgrube

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingelangt am 30. März 1956)

Es werden Synthesen des 4′-Hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarins) gebracht und das chemische Verhalten desselben beschrieben.

Nach den Untersuchungen von *E. Ziegler* und *H. Junek*[1] entstehen bei der Cyclisierung von Malonsäure-(halogenphenol)-diestern mit $AlCl_3$ bei Temperaturen um 180° neben den zu erwartenden Derivaten des 4-Hydroxy-cumarins solche vom Typus der Verbindung I.

Der Grundkörper dieser Reihe, das 4′-Hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin), kann auf verschiedene Art aufgebaut werden:

a) Als Nebenprodukt bei der Herstellung des 4-Hydroxy-cumarins aus Phenol, Malonsäure, $POCl_3$ und $AlCl_3$ nach dem Direktverfahren[2],

b) aus 4-Hydroxy-cumarin, Malonsäure und $POCl_3$ in Nitrobenzol (37,5%) bzw. Tetrachloräthan (51,6%) bei Temperaturen zwischen 120 bis 140°,

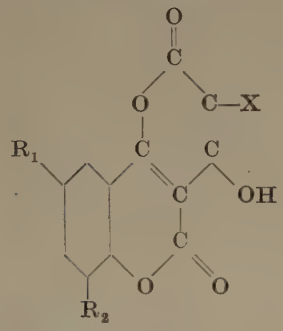
c) analog mit Thionylchlorid (38%) neben Bis-4-Hydroxy-cumarin-sulfid[3],

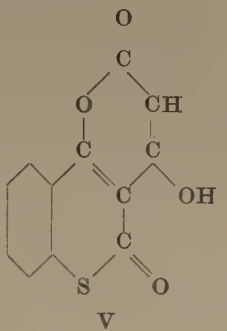
d) aus 4-Hydroxy-cumarin mit Malonsäure-diphenylester in Phenol bei 220° (70%) und schließlich

e) aus 4-Hydroxy-cumarin mit Malonylchlorid in Tetrachloräthan (75%).

[1] Mh. Chem. **86**, 506 (1956).
[2] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **86**, 29 (1955); Vers. 2 c.
[3] *J. Klosa*, Arch. Pharmaz. **286**, 348 (1953).

Auch substituierte 4-Hydroxy-cumarine reagieren in diesem Sinne. So gibt 4-Hydroxy-6-brom-cumarin mit Malonylchlorid II und 1-Thia-4-hydroxy-cumarin analog V.

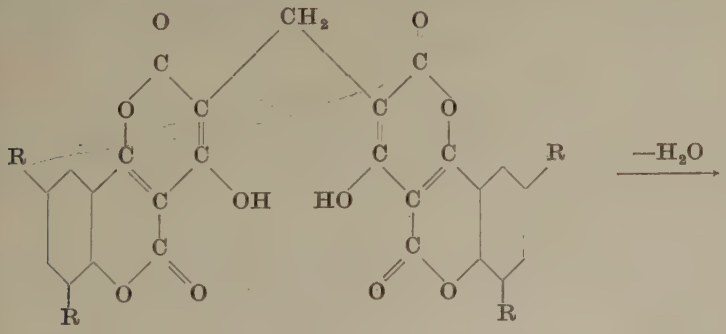




V

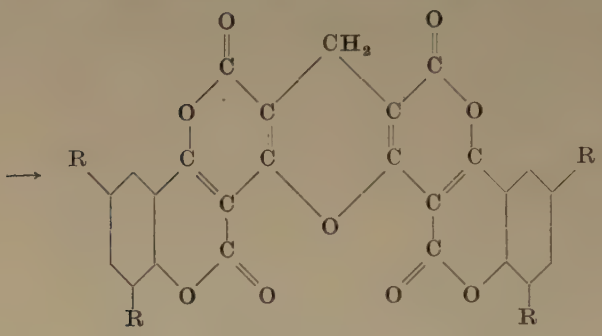
I $R_1 = R_2 = X = H$
II $R_1 = Br$, $R_2 = X = H$
III $R_1 = R_2 = H$, $X = CO \cdot CH_3$
IV $R_1 = R_2 = Cl$, $X = N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (p)

Das in goldgelben Plättchen kristallisierende (Schmp. 250 bis 251°) 4′-Hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin) (I) verhält sich chemisch dem 4-Hydroxy-cumarin sehr ähnlich. Es löst sich leicht in Natronlauge und gibt ein Acetat. Letzteres lagert sich mit Essigsäureanhydrid —H_2SO_4 in III um. Die *Michael*-Kondensation mit Benzalaceton führt infolge einer hydrolytischen Spaltung von I über 3-Acetyl-4-hydroxy-cumarin und 4-Hydroxy-cumarin zu dem bereits bekannten 3-(γ-Oxo-α-phenyl-butyl)-4-hydroxy-cumarin[4] (Warfarin). Dagegen sind Pyrono-cumarine der Umsetzung mit Diazoniumsalzen befähigt, wie die leichte Bildung von IV beweist. Auch eine Kondensation mit Formaldehyd ist möglich, die sowohl in alkalischem als auch saurem Medium unter Bildung von VI bzw. VII verläuft.



VI R = H, VII R = Cl

[4] *M. Ikawa, M. A. Stahmann* und *K. P. Link*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 902 (1944).



VIII R = H, IX R = Cl

Bei längerem Erhitzen von VI mit Essigsäureanhydrid bildet sich 1,8-Dioxo-dicumarino-4′,3′ : 3,4; 3″,4″ : 5,6-(2,7,10-lin.-dipyranopyran)[5] (VIII). Ganz analog bildet sich aus VII die Verbindung IX, eine Reaktion, die beim 3,3′-Methylen-bis-(4-hydroxy-cumarin)[6] nur auf Umwegen erzwungen werden kann.

Experimenteller Teil

(Mikroelementaranalysen: *R. Kretz*)

1. *4′-Hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin) (I).* a) Ein Gemisch aus 9 g Phenol, 5 g Malonsäure und 9 g $POCl_3$ wird 30 Min. auf 100° und dann nach Zugabe von 6,6 g $AlCl_3$ noch 20 Min. auf 180° erhitzt. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Alkohol (dabei geht 4-Hydroxy-cumarin in Lösung) verbleiben goldgelbe Plättchen vom Schmp. 250°. Ausbeute 1,1 g. Gereinigt aus Cyclohexanolacetat, Tetrachloräthan, Eisessig, Amylacetat oder Dekalin. $FeCl_3$-Reaktion in Alkohol-Dioxan rot.

$C_{12}H_8O_5$. Ber. C 62,61, H 2,62. Gef. C 62,30, H 2,83.

b) 1,5 g 4-Hydroxy-cumarin und 2 g Malonsäure werden in 25 ml Tetrachloräthan bei 120° gelöst, dann 1,5 g $POCl_3$ zugegeben und die Lösung 35 Min. auf 120° und hierauf noch 10 Min. auf 140° erhitzt. Nach Zugabe der doppelten Menge Alkohol fallen aus der abgekühlten Lösung 1,1 g Rohprodukt = 51,6% an.

c) 1,5 g 4-Hydroxy-cumarin und 3 g Malonsäure werden in 25 ml Tetrachloräthan bei 90° gelöst, dann der Lösung 1,5 g Thionylchlorid zugefügt und diese anschließend 10 Min. auf 135° erhitzt. Das anfallende Rohprodukt (1,6 g), das aus einem Gemenge von I und 4-Hydroxy-cumarinsulfid (1 : 1) besteht, wird durch Schütteln mit Lauge in die Bestandteile zerlegt. Ausbeute 38%.

d) 1,6 g 4-Hydroxy-cumarin, 3,84 g Malonsäure-diphenylester nud 1,9 g Phenol (dient als Lösungsmittel) werden 20 Min. auf 220° erhitzt. Nach

---

[5] Herrn Dr. *R. Ostertag*, Beilstein-Institut, Höchst, danken wir für die Aufstellung der Nomenklatur.

[6] *F. Huebner, W. S. Sullivan, M. A. Stahmann* und *K. P. Link*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2292 (1943).

Anreiben der Reaktionsmasse mit Alkohol verbleiben 1,6 g = 70% an fast reinem I (247°). Bei Abwesenheit von Phenol verläuft die Reaktion weniger glatt.

e) 3 g 4-Hydroxy-cumarin werden mit 3 ccm Malonylchlorid in 30 ccm Tetrachloräthan innerhalb von 30 Min. auf 130°, dann noch 10 Min. auf 140° erhitzt. Alsbald erfolgt unter stürmischer Reaktion die Abscheidung von I. Nach Behandeln des Rohproduktes mit 50 ccm Alkohol verbleiben 4,1 g = = 96% vom Schmp. 245°. Nach der Reinigung sind es noch 3,2 g = 75% vom Schmp. 250 bis 151°.

2. *4'-Acetoxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin).* Durch $2^1/_2$stünd. Erhitzen von I mit Essigsäureanhydrid bildet sich das Acetat mit dem Schmp. 214,5°. Spieße aus Benzol oder Eisessig.

$C_{14}H_8O_6$. Ber. C 61,77, H 2,96. Gef. C 61,75, H 3,14.

3. *3'-Acetyl-4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) (III).* 0,9 g 4'-Acetoxy-pyrono-cumarin werden in 8 ml Acetanhydrid mit 6 Tropfen konz. H_2SO_4 1 Std. auf 150° erhitzt. Den ausfallenden Niederschlag reinigt man aus Cyclohexanolacetat, Nitrobenzol (Spieße) oder Tetrachloräthan (Nadeln). Schmp. 257°, $FeCl_3$-Reaktion rot.

$C_{14}H_8O_6$. Ber. C 61,77, H 2,96. Gef. C 61,99, H 3,25.

4. *4'-Hydroxy-6-brom-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin)*[1] *(II).* 1,5 g 4-Hydroxy-6-brom-cumarin werden mit 2,5 g Malonsäure, 25 ml Tetrachloräthan und 3 ml $POCl_3$ bei 135° zur Reaktion ($^1/_2$ Std.) gebracht. Nach Zugabe von Alkohol fällt das Rohprodukt in Nadeln an. Aus Dioxan Schmp. 250°, Ausbeute 1 g = 52%.

$C_{12}H_5O_5Br$. Ber. C 46,63, H 1,64. Gef. C 46,90, H 1,80.

5. *4'-Hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-thiacumarin-1) (V).* 1 g 1-Thia-4-hydroxy-cumarin setzt man mit 1,5 g Malonylchlorid in 10 ml Tetrachloräthan 35 Min. bei 110 bis 130° um. Nach Zugabe von Alkohol fällt V in Plättchen an. Aus Dioxan-Wasser (2 : 1), Schmp. 235°. Ausbeute 1 g = 73%. $FeCl_3$-Reaktion tief orange.

$C_{12}H_6O_4S$. Ber. C 58,54, H 2,46. Gef. C 58,43, H 2,59.

6. *3-(γ-Oxo-α-phenyl-butyl)-4-hydroxy-cumarin.* 2 g 4'-Hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) werden mit 1,5 g Benzalaceton, 8 ml Pyridin und 25 ml H_2O 8 Stdn. erhitzt. Aus Benzol Nadeln vom Schmp. 159,5°.

$C_{19}H_{16}O_4$. Ber. C 74,01, H 5,23. Gef. C 74,45, H 5,50.

Bei Abwesenheit von H_2O fällt *3-Acetyl-4-hydroxy-cumarin* an. Aus verd. Essigsäure, Schmp. 134°.

$C_{11}H_8O_4$. Ber. C 64,71, H 3,95. Gef. C 64,82, H 4,20.

Daneben findet sich etwas *4-Hydroxy-cumarin* vom Schmp. 206°.

7. *3'-(p-Nitrobenzolazo)-4'-hydroxy-6,8-dichlor-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) (IV).* Das 6,8-Dichlor-pyrono-cumarin wird nach der üblichen Art mit p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid gekuppelt. Aus Nitrobenzol goldgelbe Nadeln vom Schmp. 306°. Ausbeute 80%.

$C_{18}H_7O_7N_3Cl_2$. Ber. C 48,24, H 1,58, N 9,38.
Gef. C 48,10, H 1,66, N 9,33.

8. *3',3''-Methylen-bis-[4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin)] (VI).* 4 g Pyrono-cumarin I werden in 200 ml Eisessig gelöst, bei der Siedetemp. 10 ml Formaldehyd 35%ig zugegeben und 5 Min. gekocht. Das sich sofort abscheidende Rohprodukt kristallisiert aus Nitrobenzol in Lanzetten vom Schmp. 318 bis 319°. Ausbeute 3,7 g = 91%.

$C_{25}H_{12}O_{10}$. Ber. C 63,57, H 2,56.
Gef. C 63,54, 63,81, H 2,77, 2,75.

Zum gleichen Resultat führt ein Versuch in Dioxan (4,5 g I in 80 ccm) mit Formaldehyd und HCl. Schwerer gelingt eine Kondensation in 5%iger NaOH, da I in diesem Milieu zum Teil zerfällt.

9. *Verbindung VII.* 3 g 4'-Hydroxy-6,8-dichlor-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) werden in Dioxan mit Formaldehyd und HCl 48 Stdn. bei 50° belassen. Aus Dioxan Nadeln, aus Nitrobenzol Lanzetten vom Schmp. 333 bis 334°. Ausbeute 1,5 g = 50%.

$C_{25}H_8O_{10}Cl_4$. Ber. C 49,21, H 1,32. Gef. C 49,70, H 1,59.

10. *1,8-Dioxo-dicumarino-4',3' : 3,4; 3'',4'' : 5,6-(2,7,10-lin.-dipyranopyran) (VIII).* 1 g der Verbindung VI wird mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stdn. erhitzt. Aus Nitrobenzol Prismen vom Schmp. 323°.

$C_{25}H_{10}O_9$. Ber. C 66,09, H 2,22. Gef. C 65,80, H 2,56.

11. *Verbindung IX.* Die Verbindung VII wird mehrere Stdn. mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Aus Nitrobenzol Rhomben vom Schmp. 355 bis 357°.

$C_{25}H_6O_9Cl_4$. Ber. C 50,71, H 1,02, Cl 23,89.
Gef. C 50,50, H 1,26, Cl 23,92.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy A. G., Basel, durchgeführt, wofür wir Dank sagen.

Die Synthesen des Terrylens und Quaterrylens und über das vermeintliche Quaterrylen von A. Zinke[1]

Von

E. Clar, W. Kelly und **R. M. Laird**[2]

Aus dem Chemischen Institut der Universität Glasgow, Schottland

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 14. März 1956)

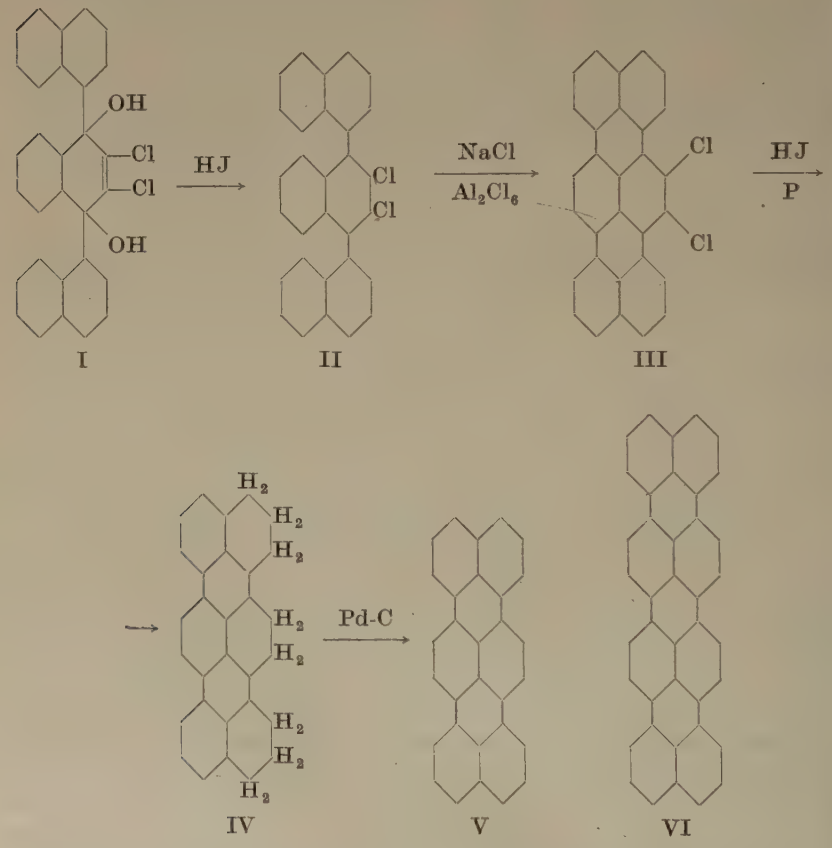
Synthesen des Terrylens aus Derivaten des Di-1,4-(1′-naphthyl)-naphthalins und des Quaterrylens aus Perylen werden beschrieben. Gleichzeitig wird gezeigt, daß das *Zinke*sche „Quaterrylen" kein Quaterrylen ist. Die Kritik *Zinkes* an dem bromhaltigen Terrylen wird als unbegründet zurückgewiesen.

In Fortführung einer früheren Arbeit[3] wurde eine Synthese des Terrylens V, ausgehend vom 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, durchgeführt. Dieses reagiert, wie bereits berichtet[4], mit 1-Naphthylmagnesiumbromid nur in den Carbonylen unter Bildung des Diols I. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig läßt sich daraus das 2,3-Dichlor-1,4-di-(1′-naphthyl)-naphthalin II gewinnen. Der Ringschluß zu 7,8-Dichlorterrylen III gelingt leicht in einer Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze unter milden Bedingungen. Als Nebenprodukt wird dabei etwas Perylen und eine geringe Menge eines braungelben Kohlenwasserstoffes mit der 1. Absorptionsbande bei 5160 Å (in Benzol) erhalten.

Wird das Dichlorterrylen III mit Jodwasserstoffsäure und einem geringen Überschuß an rotem Phosphor im Einschmelzrohr reduziert, so erhält man eine Oktahydroverbindung, die ihrem Absorptionsspektrum nach das Picenderivat IV ist (Abb. 2). Daneben werden noch in geringer

[1] *A. Zinke, H. Nußmüller* und *R. Ott*, Mh. Chem. **86**, 853 (1955).
[2] *R. M. Laird*, Thesis, Glasgow, beendet im Mai 1954.
[3] *E. Clar*, Chem. Ber. **81**, 52 (1948).
[4] *E. Clar* und *J. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1597 (1931).

Menge weniger hoch hydrierte gelbe Kohlenwasserstoffe und in beträchtlicher Menge ein tiefroter Kohlenwasserstoff mit einer Bande bei 5600 Å gewonnen. Das Picenderivat liefert beim Dehydrieren mit Palladiumkohle ebenfalls nur diesen roten Kohlenwasserstoff. Dieser muß, da eine mehrfache Wiederholung der Synthese keinen anderen Kohlenwasserstoff ergab, das Terrylen V sein.



In der früheren Arbeit[3] wurde eine bromhaltige Verbindung mit praktisch demselben Absorptionsspektrum erhalten. Da, wie aus Abb. 1 hervorgeht, sich das Dichlorterrylen III in der Lage seiner Absorptionsbanden nur sehr wenig vom Terrylen unterscheidet, muß man bei einem Bromterrylen mit der Möglichkeit einer ähnlichen Erscheinung rechnen. Man ist daher bei der Beurteilung des Terrylengehaltes des aus Perylen und 1-Bromnaphthalin erhaltenen Kondensationsproduktes[3] auf den Schmelzpunkt und die Brombestimmung angewiesen.

Wir haben daher das früher in geringer Menge erhaltene Produkt der Halogenbestimmung übergeben[5]. Dabei fiel die *Beilstein*-Probe wieder positiv aus und die *Carius*-Bestimmung ergab 2,91% Brom. Daraus errechnet sich ein Gehalt von 17% Mono- oder 10% Dibromterrylen, die sich im Absorptionsspektrum nicht sicher feststellen lassen, obwohl der Schmp. dieses Präparats bei 447 bis 450° lag, an Stelle von 510 bis 511° (evak. Kapillare, unkorr.) für reines Terrylen.

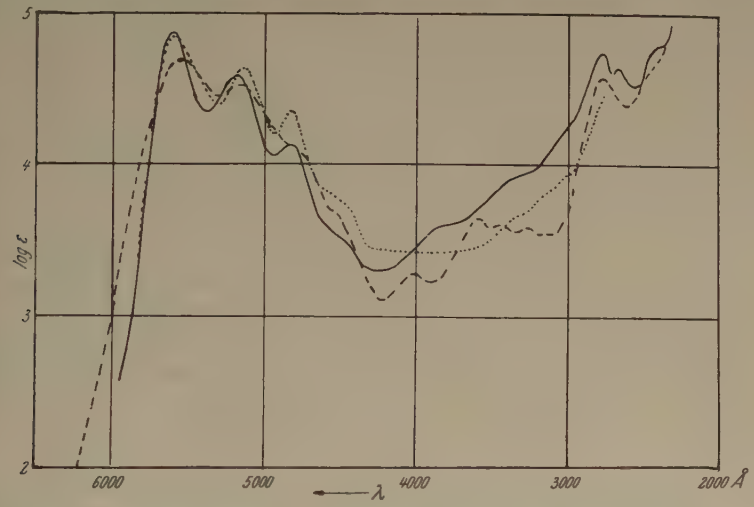


Abb. 1. ——— Absorptionsspektrum des Terrylens in Benzol. Lage der Maxima in Å mit log ε in Klammer: 5600 (4,90), 5190 (4,60), 4830 (4,14), 2770 (4,74). Ab 2700 in Dioxan: 2650 (4,64), 2444 (4,76). - - - - - - Absorptionsspektrum des 7,8-Dichlorterrylens in Benzol: 5560 (4,70), 5170 (4,53), 4020 (3,28), 3620 (3,65), 3460 (3,62), 3280 (3,60), 3130 (3,56); in Dioxan: 2780 (4,57). ····· Absorptionsspektrum des „Quaterrylens" von *Zinke* nach *A. Zinke* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. *86*, 857 (1955). Zahlenangaben werden dort nicht gemacht

A. Zinke bestreitet den Bromgehalt unseres aus Perylen und Bromnaphthalin erhaltenen Kondensationsproduktes, ohne nähere Angaben über den Vergleich seines Produktes mit dem unseren zu machen und hält offenbar eine flüchtige Beobachtung mit dem Handspektroskop für genügend, die wohlbegründeten experimentellen Angaben anderer in Zweifel zu ziehen.

Der Kohlenwasserstoff mit der 1. Bande bei 5600 Å, den *Zinke* nicht durch einen Schmelzpunkt charakterisiert, ist nach dem Spektrum offenbar identisch mit dem oben beschriebenen Terrylen V und kein „Quaterrylen", wie *Zinke* annimmt. Da kein Vergleich der Schmelzpunkte möglich ist, könnte man nur aus der geringeren Intensität und

[5] Ausgeführt von dem langgedienten Mikroanalytiker des Institutes, Herrn *J. M. Cameron*.

einigen Abweichungen im Minimum bei 4250 Å schließen, daß das *Zinke*sche „Quaterrylen" nicht den Reinheitsgrad unseres Terrylens erreicht hat.

Der eingangs erwähnte braungelbe Kohlenwasserstoff (1. Bande bei 5160 Å) ist nach Schmp., Mischschmp. und nach dem Absorptionsspektrum identisch mit dem früher aus Perylen und 1-Bromnaphthalin erhaltenen Kohlenwasserstoff des gleichen Absorptionsspektrums. Damit bestand scheinbar ein hinreichender Grund, ihm die Konstitution eines Terrylens zuzuerteilen, eine Ansicht, die nach der obigen Synthese des Terrylens aus Dichlorterrylen nicht mehr haltbar ist. Da bei der letzteren Synthese auch Perylen auftritt, ist vielmehr anzunehmen, daß bei beiden Synthesen der Kohlenwasserstoff (5160 Å) durch eine noch nicht geklärte Kondensation aus Perylen und einem Naphthalinderivat oder Radikal gebildet wird.

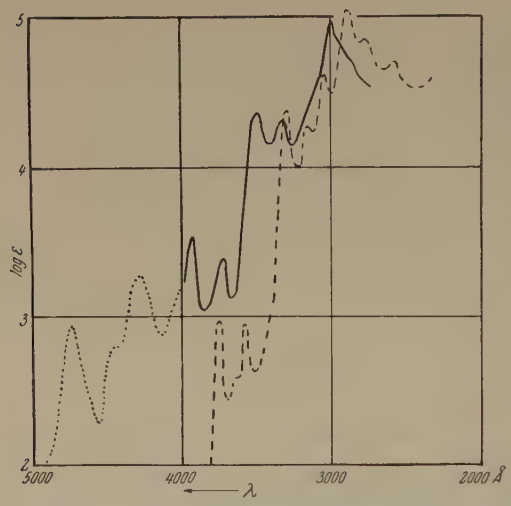


Abb. 2. ——— Absorptionsspektrum des Oktahydroterrylens IV in Benzol. Lage der Maxima in Å mit log ε in Klammer: 3930 (3,52), 3720 (3,40), 3480 (4,36), 3330 (4,30), 2980 (4,96). ..... Nebenprodukt bei der Darstellung des Obigen: 4740 (2,94), 4430 (2,82), 4260 (3,26). - - - - - - - Absorptionsspektrum des Picens in Chloroform nach *W. V. Mayneord* und *E. M. Roe*, Proc. Roy. Soc London, Ser. A *152*, 319 (1935)

Die Synthese des Quaterrylens und das vermeintliche „Quaterrylen" von *A. Zinke*[1]

In der eingangs erwähnten Arbeit beschreiben *Zinke* und Mitarbeiter[1] die Kondensation von 3,9-Dibromperylen mit Naphthalin und von 3,4,9, 10-Tetrachlorperylen mit Naphthalin und von Perylen allein in der Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze bei 130 bis 140° und bei einer Schmelzdauer von 15 Min. bis 21 Stdn. Es soll in allen Fällen der Kohlenwasserstoff (1. Bande bei 5600 Å) entstehen, dem die Konstitution des Quaterrylens VI zuerteilt wird.

Der eine von uns *(W. K.)* hat die Kondensation des Perylens in der Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze bereits im Frühjahr 1954 als Teil seiner Doktorarbeit studiert. Bei mehreren Versuchen wurden bei 120 bis 150° und einer Dauer von 20 Min. neben 30% unverändertem Perylen nur zwei höher flüchtige Kohlenwasserstoffe erhalten, die verhältnismäßig leicht zu trennen waren. Der leichter sublimierbare, rot-

braune Kohlenwasserstoff, der in einer Ausbeute von nur etwa 4% entsteht, zeigt Absorptionsbanden bei 5270, 4930 und 4610 Å in Benzol (Abb. 3). Der schwerer sublimierbare, dunkelgrün schillernde Kohlenwasserstoff ist selbst in 1-Methylnaphthalin bei Zimmertemperatur fast unlöslich und zeigt darin beim Erwärmen Absorptionsbanden bei 6730 und 6150 Å. Aus siedendem Pyren läßt er sich in schönen Kristallen gewinnen. Der von *Zinke* beschriebene Kohlenwasserstoff (1. Bande bei 5600 Å) konnte nicht isoliert werden.

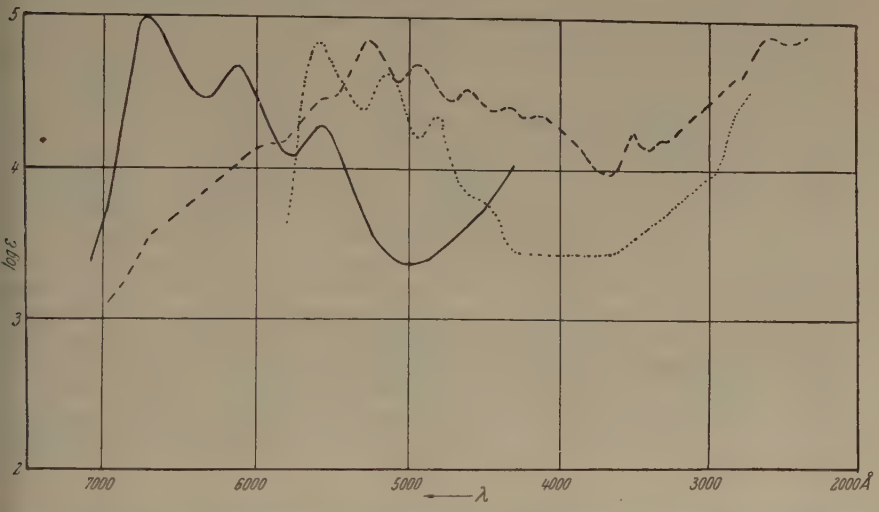


Abb. 3. ——— Absorptionsspektrum des Quaterrylens in 1-Methylnaphthalin bei 150°. Lage der Maxima in A. Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß: 6700, 6100, 5580. Bei Zimmertemperatur: 6730, 6150, 5630. - - - - - - - - Absorptionsspektrum des Nebenproduktes bei der Darstellung des Quaterrylens in Benzol. Angenommenes Molekulargewicht von $C_{40}H_{20}$: 5270 (4,86), 4930 (4,70), 4610 (4,52), 4360 (4,40), 4130 (4,36), 3510 (4,24), 3330 (4,20); ab 2800 in Dioxan: 2590 (4,88). ..... Absorptionsspektrum des „Quaterrylens" von *Zinke*

Vor die Frage gestellt, welchen der beiden höheren Kohlenwasserstoffe die Konstitution des Quaterrylens zukommt, muß man dem grünen, sehr schwer flüchtigen und löslichen Hauptprodukt den Vorzug geben. Es wäre nicht zu rechtfertigen, dem braunroten Nebenprodukt die Konstitution eines Quaterrylens zu geben, denn es schmilzt niedriger (bei 467 bis 469° unkorr.) als Terrylen (510 bis 511°) und absorbiert auch kurzwelliger (bei 5270 Å) als letzteres (bei 5600 Å). Die ersten p-Banden der Absorptionsspektren von Naphthalin, Perylen, Terrylen und Quaterrylen werden fortlaufend stark nach rot verschoben und liegen in Benzol bei 2870, 4390, 5600 und 6730 Å (letzteres in 1-Methylnaphthalin).

Das Absorptionsspektrum des Quaterrylens in erwärmtem 1-Methylnaphthalin konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nur unter Schwierig-

keiten aufgenommen werden (Abb. 3). Den Intensitäten kommt daher nur qualitativer Charakter zu. In der gleichen Abbildung ist auch die Absorptionskurve des braunroten Nebenproduktes und des „Quaterrylens" von *Zinke* wiedergegeben. Ein Zusammenhang zwischen diesen Kurven ist nicht zu erkennen. Die Röntgenstrukturanalyse des Terrylens und Quaterrylens wird gegenwärtig durchgeführt, um die Konstitution des letzteren endgültig festzustellen.

Experimenteller Teil

Mikroanalyse von Herrn *J. M. Cameron* und Frl. *M. W. Christie*

1,4-Di-(1'-naphthyl)-1,4-dioxy-2,3-dichlor-1,4-dihydro-naphthalin I
Verbesserte Darstellung nach E. Clar und J. Engler[4]

Zu einer feingepulverten Suspension von 23 g 2,3-Dichlor-naphthochinon[6] in 200 ccm trock. Benzol läßt man eine aus 126 g 1-Bromnaphthalin und 15 g Magnesium in Äther bereitete Lösung unter Rühren zufließen. Die Suspension wird zuerst grün. Diese Farbe verschwindet wieder, wenn ein Überschuß an *Grignard*-Lösung erreicht ist. Man treibt den Äther zum größten Teil auf dem Wasserbad ab und erhitzt noch etwa 1 Std. Nach dem Zerlegen mit Eis und Salzsäure fällt der größte Teil des Diols als farbloses Pulver aus, das nach dem Absaugen und Waschen mit Benzol und Wasser ein schwach rosa Pulver liefert. Ausbeute etwa 21% d. Th. Ein weiterer Teil des Diols kann aus der Mutterlauge durch längere Dampfdestillation und Anrühren des Rückstandes mit Äther gewonnen werden. Aus Xylol erhält man farblose Prismen, die sich zwischen 250 bis 261°[7] zersetzen.

2,3-Dichlor-1,4-di-(1'-naphthyl)-naphthalin II

4 g des obigen Diols werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und zum Sieden erhitzt. Man läßt innerhalb von 15 Min. 5 ccm 55%ige Jodwasserstoffsäure zufließen. Nach dem Erkalten fallen 3,2 g sandige Kristalle aus, die nach dem Umlösen aus Xylol farblose Prismen vom Schmp. 310 bis 311° geben und konz. Schwefelsäure keine Färbung erteilen.

$C_{30}H_{18}Cl_2$. Ber. C 80,18, H 4,04, Cl 15,78.
Gef. C 80,40, H 4,25, Cl 15,63.

7,8-Dichlorterrylen III

7,5 g des Dichlor-dinaphthyl-naphthalins II werden in eine Schmelze aus 15 g Natriumchlorid und 75 g Aluminiumchlorid bei 110° eingetragen. Man hält die Schmelze während 5 Min. bei 115° und gießt sie dann in verd. Salzsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Man extrahiert mit trock. Benzol und chromatographiert an aktivem Aluminiumoxyd. Dabei entstehen drei Zonen. Eine gelbe, orangerote und violettrote. Die gelbe Zone gibt beim Eluieren und

[6] *F. Ullmann* und *M. Ettisch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 262 (1921).
[7] Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in evakuierter Kapillare ausgeführt.

Konzentrieren gelbe Kristalle, die sich durch Schmp. und Mischschmp. 274° und durch die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure, die schnell von Grün nach Violett umschlägt, als Perylen zu erkennen geben.

$C_{20}H_{12}$. Ber. C 95,20, H 4,80. Gef. C 94,87, H 4,81.

Die orangerote Zone liefert nach dem Konzentrieren des Eluates und Umkristallisieren aus Xylol braungelbe kleine Blättchen, die bei 434 bis 436° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure violett lösen. Der Kohlenwasserstoff mit der 1. Bande bei 5160 Å aus 42. Mittlg.[3] läßt sich durch Chromatographieren ebenfalls bis zu diesem Schmp. reinigen und zeigt in allen Eigenschaften einschließlich des Absorptionsspektrums Übereinstimmung mit dem obigen Kohlenwasserstoff. Seine Konstitution ist noch unbestimmt.

Die violettrote Zone ergibt nach dem Eluieren und Konzentrieren der benzolischen Lösung schöne dunkelrote Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Xylol bei 310° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen. Das Absorptionsspektrum siehe Abb. 1. Die violettroten Lösungen zeigen eine stark gelbe Fluoreszenz.

$C_{30}H_{14}Cl_2$ (445,32). Ber. C 80,91, H 3,17, Cl 15,92.
Gef. C 80,67, H 3,40, Cl 16,22.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn an Stelle von II das Diol I für die Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze verwendet wird.

Die obige Chromatographie läßt sich schneller bewerkstelligen, wenn das Rohprodukt zur Entfernung des Perylens zuerst mit kaltem Benzol ausgezogen wird und der Rückstand in heißer Xylollösung an einer auf 120° geheizten Kolonne chromatographiert wird.

Oktahydro-terrylen IV

190 mg Dichlorterrylen, 50 mg roter Phosphor und 3,5 ccm 55%ige Jodwasserstoffsäure werden im Einschmelzrohr 10 Stdn. auf 210° erhitzt. Es werden 170 mg eines dunklen Produktes erhalten, das mit 160 ccm Benzol ausgezogen wird. Es verbleibt ein Rückstand von 38 mg.

Der Benzolauszug wird an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei zuerst eine farblose Zone beobachtet wird, der schnell eine gelbe Zone folgt, die beim Eluieren 82 mg eines schwach gelben Kristallpulvers ergibt. Das Reduktionsprodukt schmilzt bei 390 bis 393° und löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen gelbgrün, nach Blau umschlagend. Das so gewonnene Oktahydroterrylen enthält nach dem Absorptionsspektrum (Abb. 2) noch eine geringe Menge (etwa 2%) eines weniger weit hydrierten Terrylens, das nach den Banden bei 4740 und 4260 Å ein Abkömmling eines Dibenzpyrens sein könnte.

$C_{30}H_{24}$ (384,49). Ber. C 93,71, H 6,29. Gef. C 93,67, H 6,10.

Eine letzte violett-orange Zone im Chromatogramm ergibt beim Eluieren mit Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol 5 mg Terrylen (siehe unten) in violett schimmernden Blättchen.

Die Reduktion des Dichlorterrylens wurde auch im offenen Gefäß unter Rückfluß ausgeführt, in der Weise, daß 0,2 g davon in 50 ccm Xylol suspendiert und mit 20 ccm Jodwassersäure und 1 g rotem Phosphor zum Sieden erhitzt wurden. Man kann dann das Verschwinden der Absorptionsbanden des Dichlorterrylens und Terrylens mit dem Spektroskop verfolgen. Dies ist

nach 6 Tagen der Fall. Die Absorptionsbanden des Nebenproduktes bei 4740 und 4260 Å waren auch dann noch vorhanden. Die Aufarbeitung durch Chromatographie ergab ein Oktahydroterrylen von denselben Eigenschaften wie oben.

Terrylen V

40 mg Oktahydroterrylen wurden im CO_2-Strom bei 380° über einen 20%igen Pd-Kohlekontakt sublimiert. Das purpurrote Sublimat ergab nach dem Umkristallisieren aus Trichlorbenzol 23 mg rotvioletter Platten, die bei 510 bis 511° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure blau mit roter Fluoreszenz lösen. Die rosa Lösung in Benzol oder Xylol zeigt eine orangefarbige Fluoreszenz.

Der Rückstand (38 mg) nach der Extraktion mit Benzol von der obigen Reduktion mit Jodwasserstoff unter Druck besteht aus Terrylen, das sich durch Sublimation und Kristallisation aus Trichlorbenzol rein gewinnen läßt.

$C_{30}H_{16}$ (376,43). Ber. C 95,72, H 4,28. Gef. C 95,72, H 4,17.

Das so gewonnene Terrylen ist mit geringen Abweichungen nach dem Absorptionsspektrum identisch mit dem Kohlenwasserstoff, den *Zinke*[1] als „Quaterrylen" ansieht und mit dem bromhaltigen Terrylen[3] vom Schmp. 447 bis 450°, das aus Perylen und 1-Bromnaphthalin erhalten worden war, und dessen Hauptbestandteil (80—90%) es darstellt.

Quaterrylen VI

2 g gepulvertes Perylen werden bei 120° in eine Schmelze von 4 g Natriumchlorid und 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 20 Min. Erhitzen auf 150° gießt man in verd. Salzsäure, kocht auf und wäscht gründlich mit heißem Wasser und schließlich mit Ammoniak. Der getrocknete Rückstand wird im CO_2-Strom bei 0,01 mm und 240° sublimiert. Dabei werden 0,6 g nicht umgesetztes Perylen flüchtig. Beim Erhitzen auf 400° sublimiert ein rotbrauner Kohlenwasserstoff, der nach dem Chromatographieren in Trichlorbenzollösung an einer auf 140° geheizten Säule von aktivem Aluminiumoxyd zuerst ein schmales gelbes Band, noch ein wenig Perylen enthaltend, und dann ein braunrotes Band gibt. Aus dieser Zone erhält man 80 mg rotbrauner, federiger Nadeln, die bei 467 bis 469° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure in der Wärme blau lösen.

Gef. C 95,95, H 4,30.

Der Rückstand von der Sublimation gibt bei weiterem starken Heizen 0,3 g eines stark grün schillernden Sublimates. Dieses wird zur Reinigung von Spuren des obigen Nebenproduktes im gepulverten Zustande mit einer flüssigen Mischung von Trimethylnaphthalinen, worin es in der Kälte fast unlöslich ist, wiederholt ausgekocht. Aus siedendem Pyren, dem man beim Erkalten zur Erniedrigung des Schmp. etwa reines Phenanthren zugesetzt hat, erhält man aus blauer Lösung schön grün schillernde viereckige Plättchen, die erheblich über 570° (der Schmp. konnte nicht gemessen werden) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure grünblau lösen. Im gepulverten Zustand sind die Kristalle in der Durchsicht blau. Das Absorptionsspektrum siehe Abb. 3.

$C_{40}H_{20}$ (500,60). Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 95,80, 95,76, H 4,06, 4,09.

Über die Kondensation von Benzoin und Resorcin*

2. Mitteilung[1]: Über einige Abbauprodukte des lin.-Metabenzo-tetraphenyl-difurfurans

Von

W. Limontschew und Lore Pelikan-Kollmann

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingelangt am 16. April 1956)

Die Kondensation von Benzoin und Resorcin wurde durch Verwendung von Borsäureanhydrid bedeutend verbessert; ferner wurden einige Derivate des 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons und des 4,6-Dihydroxy-1,3-benzoyl-benzols hergestellt und beschrieben.

F. R. Japp und *A. N. Meldrum*[2] haben erstmalig Benzoin mit Resorcin kondensiert, wobei sie als wasserentziehendes Mittel 73%ige Schwefelsäure verwendeten. Diese Methode, die auch von *O. Dischendorfer*[1] benutzt wurde, gibt nur geringe Ausbeuten an Kondensationsprodukten, nämlich 14% an reinem lin.-Metabenzo-tetraphenyl-difurfuran, neben wenig ang.-Metabenzo-tetraphenyl-difurfuran. Da sich inzwischen bei ähnlichen Kondensationen[3, 4] ein Verschmelzen der Komponenten mit Borsäureanhydrid sehr bewährt hat, haben wir dasselbe auch hier versucht und dabei tatsächlich weit mehr, nämlich 56% d. Th., an linear anelliertem Körper erhalten. Das anguläre Isomere wurde dabei nicht gefunden; es ist dies die gleiche Erfahrung, die schon bei der Kondensation von Benzoin und Hydrochinon[3] gemacht wurde.

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Wacek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] 1. Mitteilung: *O. Dischendorfer*, Mh. Chem. **62**, 263 (1933).

[2] J. Chem. Soc. London **75**, 1035 (1899).

[3] *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*, Mh. Chem. **80**, 58 (1949).

[4] *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*, Mh. Chem. **80**, 742 (1949).

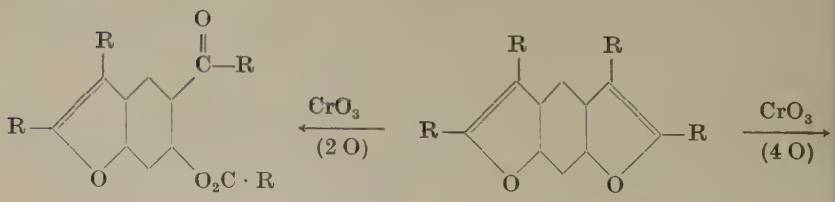
Oxydiert man das lin.-Metabenzo-tetraphenyl-difurfuran in Eisessigsuspension mit der für zwei Sauerstoffatome berechneten Menge Chromsäureanhydrid, so erhält man unter Aufsprengung eines Furanringes das 6-Benzoyloxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I). Bei seiner Verseifung gibt letzteres das gelbe 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (II). Der Acetylester von II, das 6-Acetoxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (III), läßt sich leicht durch Acetylierung gewinnen. (III) spaltet beim Erhitzen auf 280 bis 290° ein Molekül Wasser ab und liefert unter Ringschluß das hellgelbe 4,4′,5′-Triphenyl-(furano-2′,3′ : 7,6-cumarin) (IV). Dieser Körper IV läßt sich auch in einem Zuge aus II oder III im Bombenrohr mittels Essigsäureanhydrids und wasserfreien Natriumacetates bei 230° erhalten. Bei der oxydativen Aufsprengung seines Furanringes gibt III den gemischten Essigsäure-Benzoesäure-ester des 4,6-Dibenzoylresorcins, das 4-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,3-dibenzoyl-benzol (V).

Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat läßt sich II in einer Lösung von Methylalkohol-Pyridin glatt in das Oxim des 5-Hydroxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons (VI) überführen. Beim Erhitzen von VI in Eisessiglösung mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure erhält man das farblose bläulich fluoreszierende 2,3,3′-Triphenyl-(isooxazolo-4′,5′ : 5,6-cumaron) (VII). Das schon von *O. Dischendorfer*[1] durch Oxydation des lin. Kondensationsproduktes und nachfolgende Verseifung erhaltene 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzol wurde zum farblosen 4,6-Diacetoxy-1,3-dibenzoyl-benzol (X) acetyliert; es lieferte beim Erhitzen auf 280° unter Austritt von zwei Molekülen Wasser das hellgelbe Dilacton der Resorcin-dizimtsäure-(4,6) (XI).

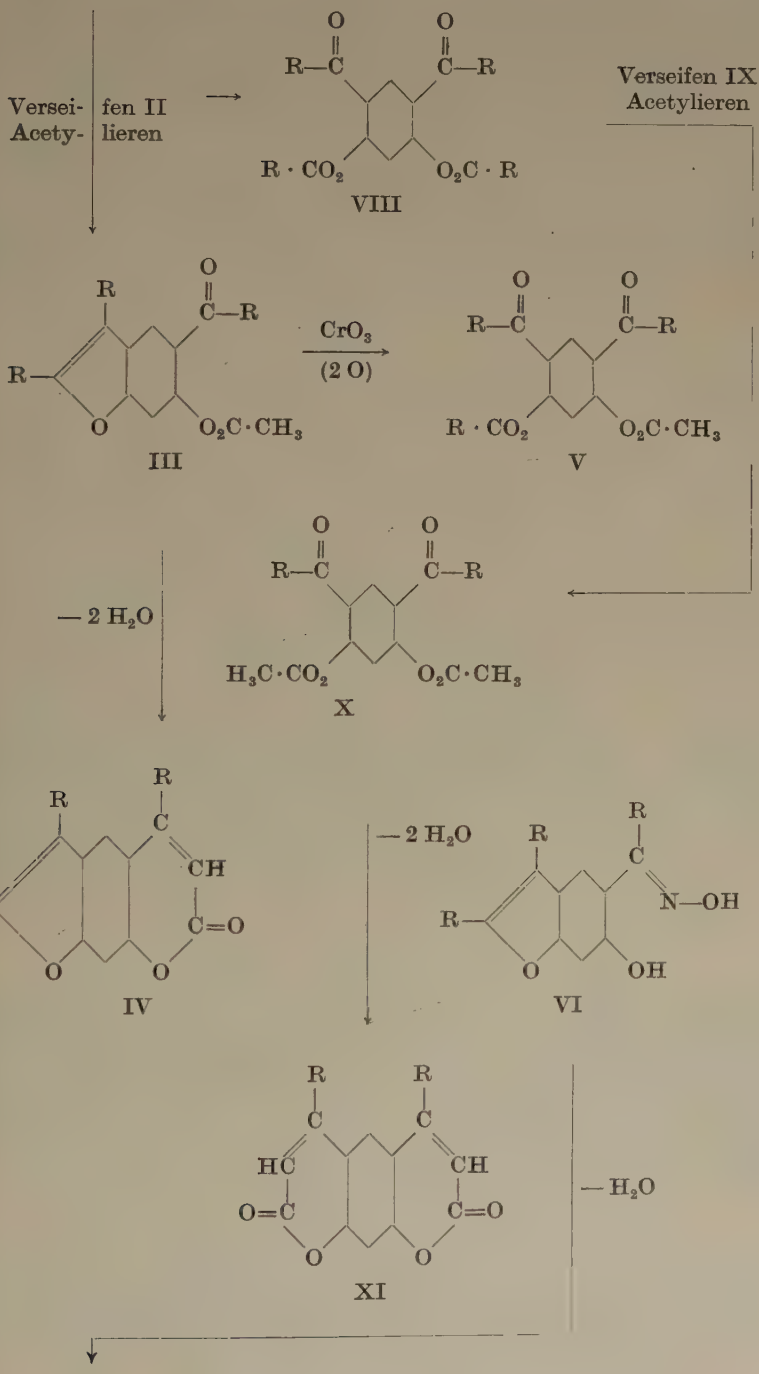
Behandelt man IX mit Hydroxylaminchlorhydrat in einer Lösung von Methylalkohol-Pyridin, so erhält man das Dioxim des 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzols (XII), welches, in gleicher Weise wie VI behandelt, unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser das farblose 3′,3″-Diphenyl-(diisooxazolo-4′,5′ : 1,2; 4″,5″ : 5,4-benzol) (XIII) gibt.

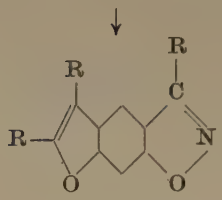
Formelübersicht

($R = C_6H_5$)

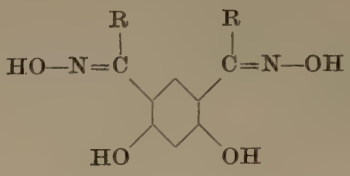


I K · Pr

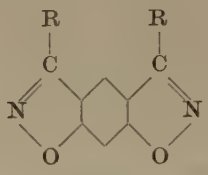

Verseifen II
Acetylieren
VIII
Verseifen IX
Acetylieren
III
CrO_3
(2 O)
V
$-2\,H_2O$
X
$-2\,H_2O$
IV
VI
$-H_2O$
XI



VII



XII



XIII

Experimenteller Teil

lin.-Metabenzo-tetraphenyl-difurfuran

30 g Benzoin und 10 g Resorcin wurden in einem hohen Becherglas, das sich in einem Graphitbade befand, unter Rühren auf 220 bis 230° erhitzt. Bei dieser Temp. wurde 1 g Borsäureanhydrid in kleinen Portionen innerhalb von 15 Min. dazugegeben. Dabei setzte jedesmal eine lebhafte Reaktion mit Gasentwicklung ein und die Temp. stieg spontan auf 260 bis 270°. Nach 10 Min. Rühren war die Reaktion beendet, was daran zu erkennen war, daß die Masse bei einer weiteren Zugabe von Borsäureanhydrid nicht mehr aufschäumte. Die dunkelbraune, kalt spröde, heiß zähe Masse wurde mehrmals mit heißem Wasser digeriert, hierauf 2mal mit verd. Natronlauge und 3mal mit je 300 ccm Alkohol erst kalt und schließlich siedend behandelt und jedesmal abgesaugt. Man erhält 18,5 g (56%) des fast weißen Körpers. Dieser wurde aus Eisessig umkristallisiert und schmolz bei 222 bis 223°.

6-Benzoyloxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I)

1 g lin.-Metabenzo-tetraphenyl-difurfuran wurde in 100 ccm siedendem Eisessig (beständig gegen Chromsäureanhydrid) suspendiert und in kleinen Portionen innerhalb von 2 Stdn. mit insgesamt 0,32 g CrO_3 (ber. für 2 Sauerstoffatome je Mol von I und einen 10%igen Überschuß) versetzt. Die klare grüne Lösung wurde auf zirka 20 ccm eingeengt. Es fiel eine rosa gefärbte kristalline Masse aus, die wiederholt aus Eisessig und Alkohol umkristallisiert wurde. Die farblosen langen Nadeln schmolzen bei 151°.

$C_{34}H_{22}O_4$. Ber. C 82,57, H 4,49. Gef. C 82,82, H 4,61.

6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (II)

0,5 g 6-Benzoyloxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I) wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm einer 3%igen alkohol. KOH 1 Std. auf dem Wasserbade gekocht, der Alkohol möglichst abdestilliert und die orangegelbe

Lösung mit zirka 150 ccm Wasser kalt versetzt. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wurde 2mal aus wenig Eisessig umkristallisiert. Die gelben abgerundeten Stäbchen schmolzen bei 221°.

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber. C 83,06, H 4,65. Gef. C 83,31, H 4,75.

6-Acetoxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (III)

0,4 g 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig wasserfreiem Natriumacetat 1 Std. gekocht. Aus Alkohol kommen weiße Prismen vom Schmp. 135° heraus.

$C_{29}H_{20}O_4$. Ber. C 80,54, H 4,65. Gef. C 80,50, H 4,66.

4,4',5'-Triphenyl-(furano-2',3' : 7,6-cumarin) (IV)

A. 0,2 g 6-Acetoxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (oder auch 0,2 g 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron) wurden in einem Bombenrohr mit 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,4 g Essigsäureanhydrid 2 Stdn. lang auf 240° erhitzt. Die braune kristalline Substanz wurde mit heißem Wasser digeriert, aus Eisessig umkristallisiert, bei 1 mm Hg-Druck und 230° sublimiert und nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Die schwachgelben Nädelchen schmolzen bei 242°.

B. Die Wasserabspaltung kann auch durch Erhitzen von III in einem Proberöhrchen (im Luftbad von 280 bis 290°) durchgeführt werden.

$C_{29}H_{18}O_3$. Ber. C 84,04, H 4,38. Gef. C 83,85, H 4,66.

4-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,3-dibenzoyl-benzol (V)

0,4 g 6-Acetoxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 20 ccm siedendem oxydationsbeständigem Eisessig gelöst, im Laufe von 30 Min. mit 0,11 g CrO_3 (ber. für 2 Atome Sauerstoff je Mol von V und einen 15%igen Überschuß) portionsweise versetzt, der Eisessig möglichst abdestilliert und die ausgefallene kristalline Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen quadratischen Blättchen schmolzen bei 120°.

$C_{29}H_{20}O_6$. Ber. C 74,99, H 4,34. Gef. C 75,10, H 4,37.

Oxim des 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (VI)

0,3 g 6-Hydroxy-5-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden mit 6 ccm Pyridin, 10 ccm acetonfreiem Methylalkohol und 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1 ccm Wasser versetzt und 6 Stdn. am Wasserbade gekocht. Die Substanz löste sich allmählich mit grüngelber Farbe. Beim Erkalten erhielt man lange weiße nadelförmige Kristalle, die, aus Pyridin oder Chlorbenzol umkristallisiert, nach kurzer Sinterung bei 260° schmolzen.

$C_{27}H_{19}O_3N$. Ber. C 79,98, H 4,72, N 3,46. Gef. C 80,01, H 4,70, N 3,57.

2,3,3'-Triphenyl-(isooxazolo-4',5' : 5,6-cumaron) (VII)

0,25 g von VI wurden in 5 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1 ccm Eisessig versetzt. Nach einigen Minuten Kochen zeigte die gelbe Lösung eine grünliche Fluoreszenz. Bei längerem Stehen scheiden sich gelbe Kristalle ab, die abgesaugt, mit wenig Eisessig und viel Wasser gewaschen und im CO_2-Strom bei 1 mm

Hg und 200° sublimiert wurden. Das farblose Sublimat wurde aus wenig Eisessig umkristallisiert. Schmp. 203°. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper intensiv bläulich.

$C_{27}H_{17}O_2N$. Ber. C 83,69, H 4,43, N 3,62. Gef. C 83,38, H 4,74, N 3,74.

4,6-Dibenzoyloxy-1,3-dibenzoyl-benzol (VIII)

(Dibenzoat des 4,6-Dibenzoyl-resorcins)

Die von *O. Dischendorfer*[1] zur Darstellung der Körper VIII und IX benutzten Methoden wurden in folgender Weise verbessert:

1 g lin.-Metabenzo-tetraphenyl-difurfuran wurde in 100 ccm Eisessig, beständig gegen CrO_3, suspendiert und portionsweise binnen 1 Std. mit 0,7 g CrO_3 versetzt. Die klare grüne Lösung wurde möglichst eingeengt und die ausgefallene Substanz aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 153°. Ausbeute 0,9 g.

4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzol (IX)

(4,6-Dibenzoyl-resorcin)

Da sich bei der alkalischen Verseifung des Dibenzoats die Lösung des 4,6-Dibenzoyl-resorcins an der Luft allmählich oxydierte, haben wir es vorgezogen, das Dibenzoat sauer zu verseifen:

1 g 4,6-Dibenzoyloxy-1,3-dibenzoyl-benzol wird in einem Kristallisierschälchen mit zirka 10 ccm konz. Schwefelsäure bei Zimmertemp. gut verrührt. Die Substanz geht unter Verseifung mit gelber Farbe in Lösung, wird noch 10 Min. stehengelassen und dann durch Eintropfen in zirka 300 ccm Wasser gefällt. Der weiße flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Wasser gut gewaschen und ohne vorherige Trocknung aus Alkohol umkristallisiert. Die hellgelben Nädelchen schmelzen bei 151°.

4,6-Diacetoxy-1,3-dibenzoyl-benzol (X)

(Diacetat des 4,6-Dibenzoyl-resorcins)

0,5 g 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzol (IX) wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Std. gekocht; aus Alkohol erhält man feine Nädelchen, die bei 151° schmelzen.

$C_{24}H_{18}O_6$. Ber. C 71,62, H 4,51. Gef. C 71,42, H 4,46.

Dilakton der Resorcin-dizimtsäure-(4,6) (XI)

(Dilakton der 4,6-Dihydroxy-benzol-dizimtsäure-(1,3))

0,5 g 4,6-Diacetoxy-1,3-dibenzoyl-benzol wurden in einer kleinen Eprouvette, die sich in einem Luftbade befand, 1 Std. lang bei 280° erhitzt, wobei eine lebhafte Gasentwicklung eintrat. Die Schmelze wurde in siedendem Chlorbenzol gelöst, die beim Erkalten ausgefallene Substanz wurde einer Vakuumsublimation im CO_2-Strom bei 230 bis 240° und 0,5 mm Hg-Druck unterworfen und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die hellgelben Nadeln schmolzen bei 280°.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,79, H 3,98.

Dioxim des 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzols (XII)

(Dioxim des 4,6-Dibenzoyl-resorcins)

0,6 g 4,6-Dihydroxy-1,3-dibenzoyl-benzol wurden in der Wärme in 20 ccm acetonfreiem Methanol und 2 ccm Pyridin gelöst, die Lösung wurde mit 1 g $NH_2OH \cdot HCl$, gelöst in 2 ccm Wasser, versetzt und 10 Stdn. am Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurden die weißen drusenförmigen, verwachsenen Kristalle aus wenig Pyridin umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmolzen nach kurzer Sinterung konst. bei 243°.

$C_{20}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 68,96, H 4,63, N 8,04. Gef. C 69,02, H 4,67, N 8,01.

3',3''-Diphenyl-(diisooxazolo-4',5' : 1,2; 4'',5'' : 5,4-benzol) (XIII)

0,8 g von XII wurden in wenig Eisessig gelöst, mit 2 Tropfen konz. H_2SO_4, gelöst in 1 ccm Eisessig, versetzt und 10 Min. gekocht. Es erfolgte eine Verfärbung nach Gelbgrün mit leichter Fluoreszenz. Über Nacht schieden sich weiße Kristalle aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Pyridin bei 329° schmolzen.

$C_{20}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 76,90, H 3,87, N 8,98. Gef. C 76,83, H 4,01, N 8,92.

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation*

XV. Mitteilung: Über Hydroxybenzylurone

Von

G. Zigeuner und **W. Hoselmann**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingelangt am 30. März 1956)

Bei Einwirkung von Formaldehyd auf Hydroxybenzylcarbamide entstehen Hydroxybenzylurone. Ihre Struktur wird durch Synthese der Äthoxybenzylurone und Überführung der Hydroxybenzylurone in dieselben sichergestellt. Weiters wird der Reaktionsmechanismus der Einwirkung von 2,4-Xylenol auf Urone untersucht.

In den vorhergehenden Mitteilungen[1, 2] wurde über Versuche berichtet, welche den Nachweis einzelner Uronstrukturen durch Umsetzung der Urone I, XIV und XXII mit 2,4-Dimethylphenol zu Hydroxybenzyluronen II, VIII und XVII zum Ziele hatten. Es konnte gezeigt werden, daß zwar der Dimethylol-urondimethyläther I, eine Verbindung mit Dimethylenuron-Struktur, in das entsprechende Hydroxybenzyluron II (neben Trishydroxybenzylcarbamid XII) überführt werden kann, der Dimethylol-methylendiuron-dimethyläther XIV (Dimethylendiuron-Struktur) und der N-Methylol-N′-methyluron-methyläther XXII als Modell einer Monomethylenuron-Verbindung jedoch nicht in die Hydroxybenzylurone VIII bzw. XVII, sondern in II, IV, XII bzw. XIX und XXI umgewamdelt werden. Das Auftreten von XII bzw. II, IV, XII bzw. XIX und XXI könnte entweder durch primäre Bildung der Hydroxy-

* Herrn Prof. Dr. *A. Wacek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *G. Zigeuner, R. Pitter* und *K. Voglar*, Mh. Chem. 86, 517 (1955).

[2] *G. Zigeuner* und *R. Pitter*, Mh. Chem. 86, 524 (1955).

benzylurone II, VIII, XVII und sekundäre Umsetzung derselben mit Xylenol oder durch primäre Zersetzung der Urone I, XIV, XXII durch Säure und Xylenol und Sekundärreaktion der Spaltstücke mit dem Phenol bedingt sein. Zur Klärung dieser Frage wurden zunächst die Hydroxybenzylurone VIII und XVII synthetisiert, die Konstitution von II, VIII und XVII bewiesen sowie ihr Verhalten gegenüber 2,4-Xylenol studiert. Schließlich wurden die Urone I, XIV und XXII unter möglichst milden Bedingungen mit 2,4-Xylenol zur Umsetzung gebracht.

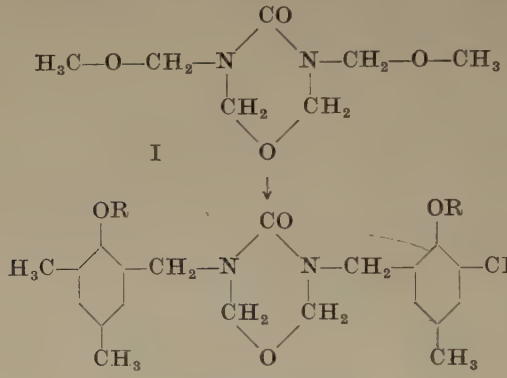
Konstitution und reaktives Verhalten der Hydroxybenzylurone

Wie schon früher gezeigt wurde[1], kann das N,N′-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-uron II durch Einwirkung von Formaldehyd auf das N,N′-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid IV gewonnen werden. Zur Stützung der von uns angegebenen Uronformel II[3] wurde zunächst das N,N′-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid V aus dem Bishydroxybenzylcarbamid IV durch Umsetzung mit Äthyljodid dargestellt. Die Verbindung V ist unlöslich in wäßrigem und alkoholischem Alkali und unterliegt im Gegensatz zu den Hydroxybenzylcarbamiden IV, VI, XII nicht der Spaltung durch 2,4-Xylenol und Säuren in 2,2′-Bis-hydroxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan XXI und Harnstoff. Hieraus geht hervor, daß beide phenolischen Hydroxyle in V durch Äthylreste besetzt sein müssen. Das Bisäthoxybenzylcarbamid V wird durch Einwirkung von Formaldehyd im sauren Medium in das Bisäthoxybenzyluron III überführt. Die hier erhaltene Verbindung III erwies sich mit dem durch Äthylieren des Bishydroxybenzylurons II gewonnenen N,N′-Bis-(2-Äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-uron III identisch. Durch Einwirkung von Säuren wird III wieder in das Bisäthoxybenzylcarbamid V und Formaldehyd gespalten. Zu betonen ist, daß diese Ringspaltung wesentlich leichter als der analoge Abbau des Bishydroxybenzylurons II verläuft. Ebenso wird das Bisäthoxybenzyluron III beim Durchleiten von Wasserdampf durch seine wäßrig-ameisensaure

[3] Bei Einwirkung von Formaldehyd und Ameisensäure auf das Monohydroxybenzylcarbamid VI in der Kälte bildet sich ein in seiner Konstitution noch nicht aufgeklärter Körper, dessen phenolische Hydroxylgruppen zweifellos blockiert sind. In der Wärme bildet sich VIII. Es wäre nun durchaus denkbar, daß auch bei Synthese von II zumindestens eine phenolische Hydroxylgruppe von IV mit dem Formaldehyd eventuell unter Bildung eines Ringacetals (Brücke zwischen dem Phenol-O und dem N) reagieren könnte. Hierfür schien zu sprechen, daß II (ebenso VIII) in wäßr. Lauge in der Kälte vollständig in der Hitze zum Teil unlöslich ist und erst in alkohol. Alkali in Lösung geht. Im Gegensatz hierzu sind die Hydroxybenzylcarbamide IV, VI, XII und XXIII leicht in wäßr. Alkali löslich.

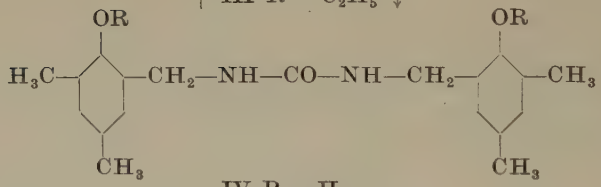
Lösung in V und Formaldehyd zerlegt, während II unter gleichen Umständen nicht angegriffen wird.

Unter analogen Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des Bishydroxybenzylurons II aus dem Bishydroxybenzylcarbamid IV angewendet wurden, bildet sich aus dem N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-



I

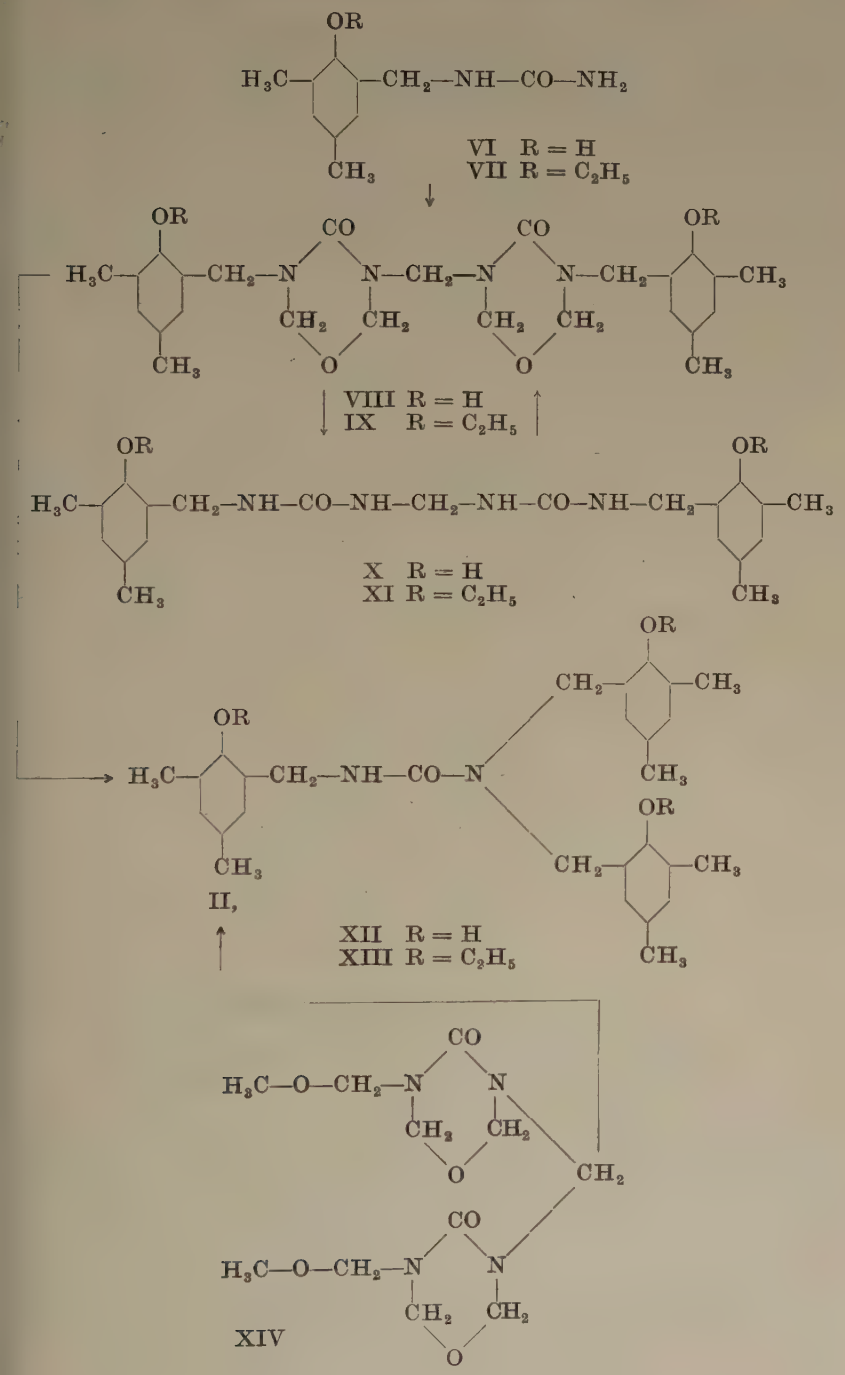
II R = H
III R = C_2H_5



IV R = H
V R = C_2H_5

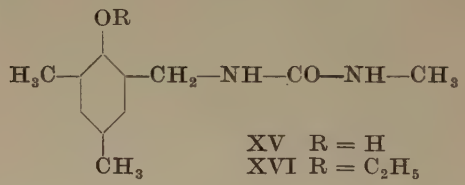
carbamid VI das N,N′-(2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendiuron VIII. Umgekehrt wird VIII durch Säuren wieder in Monoprodukt VI und Formaldehyd gespalten. Die Konstitution von VIII wurde auf folgendem Wege bewiesen: Zunächst wurde das Monohydroxybenzylcarbamid VI in seine Äthoxyverbindung VII überführt und diese durch Formaldehyd und Säuren in das N,N′-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendiuron IX umgewandelt. IX entsteht auch bei Behandlung von VIII mit Äthyljodid. Die Äthoxyverbindung IX wird durch Säuren nicht zum Äthoxybenzylcarbamid VII, sondern zum N,N′-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendicarbamid XI abgebaut. XI konnte entweder durch Umsetzung von Äthoxybenzylcarbamid VII mit Formaldehyd oder durch Kondensation des N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzylcarbamides VI mit Formaldehyd zum N,N′-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendicarbamid X[4] und anschließende Äthylierung syntheti-

[4] X wurde bereits von *H. Nyström* aus dem N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-N′-methylol-carbamid dargestellt: Chem. Zbl. **1942 I**, 424.

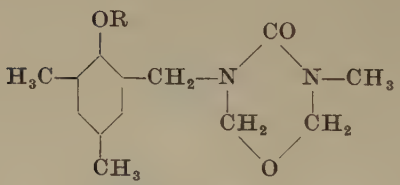

OR
H3C
CH2—NH—CO—NH2
CH3
VI R = H
VII R = C2H5
CO
N
CH2
O
VIII R = H
IX R = C2H5
X R = H
XI R = C2H5
II,
XII R = H
XIII R = C2H5
H3C—O—CH2—N
XIV

siert werden. Der Bishydroxybenzylmethylendiharnstoff X wird im Gegensatz zu seiner Äthoxyverbindung XI durch Säure unter Ablösung der Methylenbrücke in Monohydroxybenzylcarbamid VI und Formaldehyd gespalten.

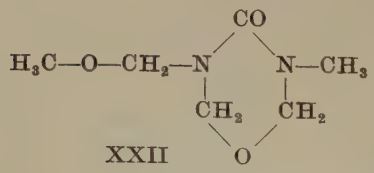
Als Modell eines Monohydroxybenzylurons wurde das N-Methyl-N′-2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-uron XVII durch Kondensation des N-Methyl-N′-2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamides XV mit Formaldehyd dargestellt. XVII zerfällt bei Einwirkung von Säuren analog II



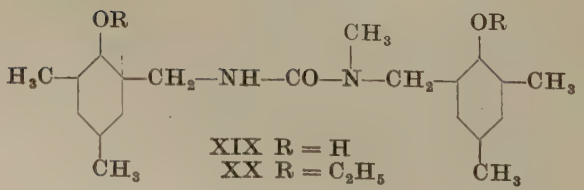
XV R = H
XVI R = C_2H_5



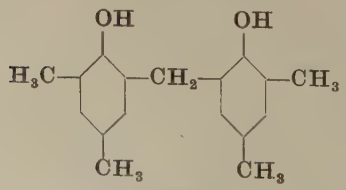
XVII R = H
XVIII R = C_2H_5



XXII



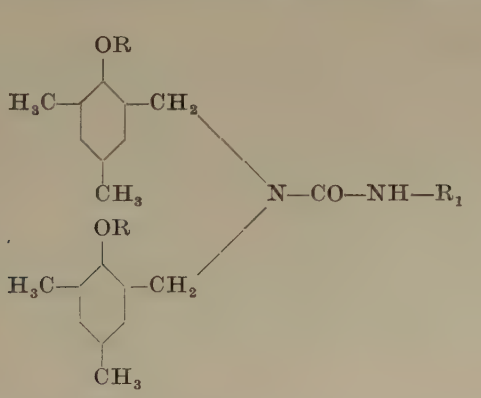
XIX R = H
XX R = C_2H_5



XXI

und VIII in die Ausgangsverbindung XV und Formaldehyd. Zum Beweis der Konstitution wurde XVII äthyliert und das als Öl anfallende Äthoxybenzyluron XVIII durch Säuren in das N-Methyl-N'-2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamid XVI übergeführt. XVI konnte auch durch Äthylieren von XV erhalten werden. Bei Behandlung mit Formaldehyd geht XVI in das Äthoxybenzyluron XVIII über.

Interessant verläuft die Umsetzung von Formaldehyd mit dem N,N-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid XXIII bei längerer Einwirkungsdauer in ameisensaurer Lösung. Hier bildet sich nämlich unter Spaltung und neuerlicher Kondensation das Bishydroxybenzyluron II. Bei kürzerer Reaktionsdauer tritt auch bei Anwendung von viel Formaldehyd nur Methylenbrückenbildung (N,N,N',N'-Tetra-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendicarbamid XXV) ein. Zur Charakterisierung von XXV wurde die Tetraäthoxyverbindung XXVI dargestellt: XXVI kann auch durch Umsetzung von XXIV mit Formaldehyd gewonnen werden. Bei Einwirkung von Säuren zerfällt das Tetrahydroxybenzyl-methylendicarbamid XXV in XXIII und Formaldehyd, während die Äthoxyverbindung XXVI analog XI nicht angegriffen wird.



XXIII $R = R_1 = H$
XXIV $R = C_2H_5$, $R_1 = H$
XXV $R = H$, $R_1 = CH_2—NH—CO—N=(C_9H_{10}OH)_2$
XXVI $R = C_2H_5$, $R_1 = CH_2—NH—CO—N=(C_9H_{10}OC_2H_5)_2$

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch an Hand des divergierenden Verhaltens der Hydroxybenzyl-Verbindungen II, IV, X, XXV und Äthoxybenzylkörper III, V, XI, XXVI auf den Einfluß des freien phenolischen Hydroxyls bzw. Hydroxybenzylrestes auf die CH_2—N-Bindungen in Hydroxybenzylcarbamiden bzw. CH_2—O-Bindungen im Bishydroxybenzyluron II hingewiesen. Die CH_2—N-Bindungen im Bishydroxybenzylcarbamid IV werden zwar durch Effekte des freien Hydroxyls (wahrscheinlich H-Brücken) stabilisiert, so daß sie z. B. gegen-

über der Einwirkung von 2,4-Xylenol und Säuren wesentlich stabiler sind als diejenigen von p-Hydroxybenzylcarbamiden[5]. Doch ist der lockernde Einfluß des o-Hydroxybenzylrestes immer noch groß; unter bestimmten Bedingungen kann daher eine Ablösung der CH_2—N-Bindungen durch Xylenol und Säuren unter Bildung von Diphenylmethan XXI und Harnstoff[5] erfolgen. Hingegen verhält sich der Äthoxykörper V als echter Benzylharnstoff, dessen CH_2—N-Bindungen wesentlich stabiler als diejenigen von Hydroxybenzylcarbamiden sind und daher durch 2,4-Xylenol und Säuren nicht gekrackt werden.

Der lockernde Einfluß des o-Hydroxybenzylrestes in o-Hydroxybenzylcarbamiden erstreckt sich nicht nur auf die den Kernen benachbarten CH_2—N-Bindungen, sondern, wie das Beispiel der Hydroxybenzylmethylendicarbamide X und XXV zeigt, auch auf die am zweiten Stickstoff des Carbamidrestes befindlichen Methylenbrücken. Da hier die Ausbildung von stabilisierenden H-Brücken nicht möglich ist, erfolgt bei Einwirkung von Säuren unter verhältnismäßig milden Bedingungen Spaltung zu VI bzw. XXIII und Formaldehyd. Die Äthoxybenzylmethylendiharnstoffe XI und XXVI sind als Methylenbisbenzylharnstoffe unter gleichen Umständen stabil.

Wie oben berichtet, ist der Uronring im Bishydroxybenzyluron II stabiler als die CH_2—O—CH_2-Brücke des Bisäthoxybenzylurons III. Die Ursache dieses unterschiedlichen Reaktionsvermögens dürfte darin liegen, daß der Ring in II trotz des lockernden o-Hydroxybenzyl-Effektes durch Einflüsse der freien phenolischen Hydroxyle (H-Brücken?) einigermaßen stabilisiert wird, während im Bisäthoxybenzyluron III eine derartige Abdeckung des an sich nicht besonders stabilen Uronringes nicht möglich ist. Die Verbindung III verhält sich daher als Abkömmling eines Dibenzylharnstoffes und unterliegt solcher ähnlich leicht wie z. B. das Uron I der Spaltung durch verdünnte Säuren.

Reaktion der Hydroxybenzylurone und Urone mit 2,4-Xylenol

Die zunächst über das Verhalten der Hydroxybenzylurone II, VIII und XVII gegenüber 2,4-Dimethylphenol und Säuren durchgeführten Versuche zeigen folgendes Bild: Das Bishydroxybenzyluron II, welches unter den bisher bei der Xylenolspaltung eingehaltenen Bedingungen[1] wenig angegriffen wird, verhält sich bei Einwirkung von 2,4-Xylenol und wenig β-Naphthalinsulfonsäure bzw. viel Pikrinsäure vollständig indifferent. Hingegen setzt sich das Bishydroxybenzyl-methylendiuron VIII mit

[5] *G. Zigeuner, R. Pitter* und *H. Rauch*, Mh. Chem. 86, 173 (1955).

dem Xylenol und einem Dioxan-Ameisensäure-Gemisch[6] oder wenig Naphthalinsulfonsäure quantitativ zu Bishydroxybenzyluron II und Trishydroxybenzylcarbamid XII (charakterisiert durch seinen Triäthyläther XIII) um; bei Anwendung von Pikrinsäure findet jedoch keine Veränderung des Hydroxybenzylurons VIII statt. Am unbeständigsten erweist sich das Hydroxybenzyluron XVII, welches unter sämtlichen der angeführten Umsetzungsbedingungen zu Bishydroxybenzylmethylcarbamid XIX (charakterisiert durch XX) und XXI gekrackt wird.

Zur Lösung der eingangs gestellten Frage nach dem Verlauf der Reaktion der Urone I, XIV und XXII mit 2,4-Xylenol wurde nun versucht, die Urone I, XIV, XXII unter möglichst milden Bedingungen mit dem Phenol umzusetzen; hierbei sollte zwar Kondensation der genannten Urone zu den entsprechenden Hydroxybenzyluronen II, VIII und XVII eintreten, jedoch eine Weiterreaktion von II, VIII und XVII mit dem Xylenol[1, 2] unterbleiben. Es zeigte sich, daß der Dimethylolurondimethyläther I bei Anwendung von Pikrinsäure als Kondensationsmittel nur in geringem Ausmaß in Bishydroxybenzyluron II überführt wird, während der übrigen Teil von I entweder zu Trishydroxybenzylcarbamid XII umgewandelt wird, oder, wie die mäßigen Ausbeuten an II und XII beweisen, überhaupt nicht mit dem Phenol reagiert. Hingegen können bei Kondensation von I mit 2,4-Dimethylphenol und wenig β-Naphthalinsulfonsäure wesentlich höhere Ausbeuten an Bishydroxybenzyluron II als bei den bisher eingehaltenen Bedingungen[1] erzielt werden; die Ausbeute an XII geht stark zurück. Bei Anwendung von geringeren oder größeren Mengen der Sulfonsäure, als sie bei dem letztbeschriebenen Versuch zugesetzt wurden, sinkt die Ausbeute an Bishydroxybenzyluron II; hingegen ist ein Ansteigen der Trishydroxybenzylcarbamid-Bildung XII zu beobachten. Im Gegensatz zu I werden die Urone XIV und XXII durch 2,4-Dimethylphenol unter den angeführten Reaktionsbedingungen nicht in die entsprechenden Hydroxybenzylurone VIII und XVII, sondern in II und XII bzw. XIX und XXI überführt. Bei Anwendung von Pikrinsäure sind die Ausbeuten an II, XII, XIX und XXI ebenfalls geringer als bei Kondensation mit β-Naphthalinsulfonsäure.

Auf Grund unserer Experimente kann über den Reaktionsmechanismus der Umsetzung der Urone I, XIV, XXII mit 2,4-Xylenol folgendes gesagt werden: Bei Reaktion von I mit dem Phenol tritt bei Anwendung milder Kondensationsmittel (Pikrinsäure) in geringem Ausmaß Kondensation der CH_2—O—CH_3-Gruppen von I unter Bishydroxybenzyluron-

[6] Daß hier das Xylenol das spaltende Agens ist, während der Säure nur katalytische Wirkung zukommt, wird durch die Stabilität des Urons VIII im Säuregemisch gleicher Konzentration bei Abwesenheit des Xylenols bewiesen.

Bildung II ein; das übrige Uron I wird, da die Reaktion mit dem Xylenol nur langsam eintritt, vor einer Umsetzung zu II durch die Einwirkung der Säure zerstört, wobei dann ein Teil der Spaltstücke mit dem Phenol zu XII reagiert. Bei Anwendung eines energischeren Kondensationsmittels (β-Naphthalinsulfonsäure) sind die Grenzen der zur Bildung von Bishydroxybenzyluron II optimalen Säurekonzentration sehr eng gezogen, so daß bei Anwendung von etwas weniger Säure analog der eben besprochenen Umsetzung von I mit Xylenol und Pikrinsäure teilweise (allerdings in wesentlich geringerem Ausmaß) vor einer Reaktion zu II Spaltung von I durch die Säure und anschließende Bildung von XII erfolgt. Bei Umsetzung von I mit Xylenol und der zur Bishydroxybenzyluron-Bildung II optimalen Menge β-Naphthalinsulfonsäure findet in geringem Ausmaß Krackung von I durch Xylenol und Säure zu XII statt, bei Reaktion von I mit dem Phenol und etwas höheren Mengen der Säure tritt die Krackung zu XII in etwas größerem Ausmaß ein. Unter sämtlichen der eben angeführten Reaktionsbedingungen ist also die Trishydroxycarbamidbildung XII ausschließlich auf eine primäre Zersetzung des Urons I und nicht auf eine sekundäre Krackung von Bishydroxybenzyluron II durch Xylenol zurückzuführen. Hierfür spricht, daß II unter gleichen Umsetzungsbedingungen stabil ist. Erst bei Umsetzung des Dimethylolurondimethyläthers I mit Xylenol und konzentrierten Säuren[1] (Ameisensäure, alkohol. Salzsäure) wird das Auftreten von XII zum geringen Teil auf einer Krackung von bereits gebildetem Bishydroxybenzyluron II beruhen.

Über den Verlauf der Umsetzung von XIV mit Xylenol und Naphthalinsulfonsäure bzw. von XXII mit Pikrin- oder Naphthalinsulfonsäure können auf Grund der bisherigen Ergebnisse keine sicheren Aussagen gemacht werden, da VIII bzw. XVII unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und so keine Beweise für ihr intermediäres Auftreten erbracht werden können. Die Reaktion von XIV mit Xylenol und Pikrinsäure verläuft sicher nicht über das Bishydroxybenzyl-methylendiuron VIII, da dieses gegenüber der Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol und Pikrinsäure stabil ist und daher als Reaktionsprodukt bei der genannten Umsetzung auftreten müßte. Doch dürfte auch die Reaktion von XIV mit Xylenol und Naphthalinsulfonsäure nur in untergeordnetem Ausmaß über das Bishydroxybenzyl-methylendiuron VIII verlaufen; XIV enthält nämlich außer den CH_2—O—CH_3-Gruppen, deren alleinige Reaktion mit dem Xylenol zur Bildung von VIII notwendig wäre, eine große Anzahl von reaktiven Stellen (2 Uronringe, 1 Methylenbrücke), welche selbst rasch der Einwirkung des Xylenols und der Säure unterliegen. Hingegen neigen wir auf Grund eines Analogieschlusses zum Verhalten des Dimethyloluron-dimethyläthers I zur Ansicht, daß die Umsetzung des Methylurons XXII mit dem Xylenol und Säuren

wenigstens zum Teil über das Hydroxybenzyl-methyluron XVII verlaufen wird.

Abschließend ist zu betonen, daß der Nachweis von Uronringen in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten mit Hilfe der Xylenolspaltung nur bei Vorliegen von Dimethylenuron-Struktur (z. B. I) möglich ist, während weder die Monomethylenuron-Struktur (vgl. XXII), noch die Dimethylenmethylendiuron-Struktur (vgl. XIV) durch die genannte Abbaumethode erfaßt werden können.

Experimenteller Teil

1. N,N'-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-uron III

a) N,N'-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid V. 1 g IV wurde mit 0,25 g NaOH in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und $^1/_2$ Std. unter Rückfluß mit 1,1 g Äthyljodid erhitzt. Nach 25 Min. erstarrte der Ansatz kristallin. Aus viel Alkohol wurden Nadelbüschel mit einem Schmp. von 221 bis 221,5° erhalten. Die Verbindung V ist in alkohol. Alkali unlöslich und wird durch 2,4-Xylenol und Ameisensäure bzw. alkohol. Salzsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbad nicht angegriffen.

$C_{23}H_{32}O_3N_2$. Ber. C 71,84, H 8,39, N 7,29. Gef. C 72,14, H 8,55, N 7,37.

b) 0,5 g V wurden in 15 ccm Eisessig gelöst, mit 5 ccm Ameisensäure und 5 ccm 35%igem Formalin versetzt und 15 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Hierauf wurde abgekühlt, mit wäßr. NaOH neutralisiert, wobei sich III als Öl abschied, welches nach 24 Stdn. kristallisierte. Aus Alkohol-Wasser (3 : 1) große Platten, zu Konglomeraten verwachsen. Schmp. 82 bis 82,5°.

Ber. Molgew. 426,5. Gef. Molgew. 420,2.

c) 1 g Bishydroxybenzyluron II wurde mit 0,5 g NaOH in 20 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 1,4 g Äthyljodid 45 Min. am Wasserbad erhitzt, der Ansatz im Vak. eingedunstet, mit 10 ccm Alkohol aufgenommen und 4 ccm H_2O gefällt. III kristallisierte wie unter 1/b beschrieben. Schmp. 82 bis 82,5°; Ausbeute 0,7 g; Mischschmp. mit 1/b: 82 bis 82,5°.

$C_{25}H_{34}O_4N_2$. Ber. C 70,38, H 8,03, N 6,56, Molgew. 426,5.
Gef. C 70,70, H 8,29, N 6,75, Molgew. 441,4.

d) 0,5 g Bisäthoxybenzyluron III wurden mit 10 ccm Alkohol und 0,65 ccm konz. HCl unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 3 Min. erstarrte der Ansatz kristallin, wobei starker Geruch nach Formaldehyddiäthylacetal auftrat. V wurde abgenutscht und aus viel Alkohol umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit 1/a 221 bis 221,5°.

V entsteht auch beim Verdünnen der nach 1/b erhaltenen sauren Lösung von III mit Wasser und Durchleiten von Wasserdampf.

2. N,N'-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendicarbamid XI

a) N-2-Äthoxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamid VII. 1 g N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamid VI wurde mit 0,22 g NaOH 20 ccm absol. Alkohol und 0,83 g Äthyljodid wie 1/c behandelt und aufgearbeitet. Ausbeute 0,7 g VII, hauchdünne Nadeln aus Alkohol-H_2O. Schmp. 169,5 bis 170°.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 64,84, H 8,16, N 12,60, Molgew. 222,3.
Gef. C 65,15, H 8,14, N 12,42, Molgew. 214,4.

VII wird analog V durch 2,4-Xylenol und Säuren nicht verändert.

b) 0,5 g VII wurden in 2 ccm Alkohol aufgenommen, mit 0,11 g 35%igem Formalin und 2 Tropfen konz. HCl versetzt, 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und mit $NaHCO_3$ neutralisiert, wobei hauchdünne Nadeln des N,N'-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylen-dicarbamides XI ausfielen. Umkristallisiert aus viel Alkohol. Schmp. 224°.

c) 0,5 g N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamid VI wurden in 5 ccm Alkohol mit 0,12 g 35%igem Formalin und 2 Tropfen konz. HCl wie unter 2/b kondensiert und aufgearbeitet. Hauchdünne, zu Sternen verwachsene Nadeln von X aus Methanol. Schmp. 203°; Mischschmp. mit einem nach *Nyström*[4] dargestellten Präparat keine Depression.

$C_{21}H_{28}O_4N_4$. Ber. C 62,98, H 7,05, N 13,99, Molgew. 400,5.
Ber. C 63,10, H 6,88, N 13,67, Molgew. 393,3.

d) 1 g N,N'-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendicarbamid X wurde in 20 ccm absol. Alkohol mit 0,24 g NaOH und 0,45 g Äthyljodid $^1/_2$ Std. am Wasserbad erhitzt, im Vak. eingedunstet, mit Alkohol aufgenommen und XI mit Wasser gefällt. Aus Alkohol hauchdünne Nadeln. Schmp. und Mischschmp. mit 2/b 224°.

$C_{25}H_{36}O_4N_4$. Ber. C 65,76, H 7,95, N 12,27. Gef. C 65,50, H 7,68, N 12,10.

e) 1 g X wurde mit 10 g 2,4-Xylenol und 1 g Pikrinsäure 4 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wasserdampfdestilliert, heiß filtriert, der Rückstand mit wäßr. NaOH gelöst, mit CO_2 gefällt und Benzol angerieben. Aus Benzol kristallisierten 0,6 g Bishydroxy-benzylcarbamid IV, Schmp. 169°. Das wäßr. Filtrat ergab nach dem Einengen 0,25 g Monohydroxybenzylcarbamid VI, Schmp. 192°.

f) 0,2 g X wurden mit 10 ccm Alkohol und 0,5 ccm konz. HCl 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach Aufarbeitung fiel das N-2-hydroxy-3,5-dimethylbenzylcarbamid VI vom Schmp. 192° an. Mischschmp. mit einem nach *H. v. Euler* und *H. Nyström*[7] dargestellten Präparat 192°.

3. N,N'-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendiuron VIII

a) 2 g N-2-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzylcarbamid VI wurden in der Hitze in 20 ccm 85%iger Ameisensäure gelöst, mit 20 ccm 35%igem Formalin versetzt und 15 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei sich VIII kristallin abschied. Aus Dioxan oder Chlorbenzol Rechtecke, die teilweise zu Sternen verwachsen sind. Schmp. 255°.

$C_{25}H_{32}O_6N_4$. Ber. C 61,98, H 6,63, N 11,57, Molgew. 484,54.
Gef. C 62,27, H 6,75, N 11,57, Molgew. 506,8.

b) 1 g N,N'-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylen-dicarbamid X wurde in 10 ccm Ameisensäure gelöst, mit 10 ccm 40%igem Formalin versetzt, 15 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei sich VIII kristallin abschied. Umkrist. aus Dioxan oder Chlorbenzol. Schmp. und Mischschmp. mit 3/a 255°.

c) 0,25 g VIII wurden in 10 ccm Alkohol und 0,65 ccm konz. HCl 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (starker Geruch nach Formaldehyd-diäthylacetal), der Ansatz mit Wasser verdünnt, der Alkohol verjagt und das anfallende N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamid VI aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 192°.

---

[7] Chem. Zbl. **1942 I**, 424.

d) 1 g VIII wurde in 30 ccm Dioxan mit 10 ccm 2,4-Xylenol und 1 ccm konz. HCl 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen; hierbei schieden sich schon nach 1 Std. die charakteristischen trapezförmigen Plättchen des N,N'-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-urons II ab. Nach Wasserdampfdestillation wurde mit viel heißem Alkohol aufgenommen, abgekühlt und 0,5 g von II abgesaugt. Umkristallisiert aus Dioxan, Schmp. und Mischschmp. mit einem aus I gewonnenen II 256°.

$C_{21}H_{26}O_4N_2$. Ber. N 7,56, Molgew. 370,4. Gef. N 7,66, Molgew. 364,2.

Aus dem Filtrat nach II wurden 0,2 g Nadeln von XII isoliert. Schmp. und Mischschmp. mit einem nach *G. Zigeuner*[8] dargestellten Präparat: 174°.

e) 0,5 g VIII mit 0,1 g β-Naphthalinsulfonsäure und 5 g 2,4-Xylenol $^1/_2$ Std. bei 50°, Aufarbeitung wie 3/d, 0,4 g II, 0,1 g XII.

f) 0,5 g VIII in 10 ccm Dioxan, 5 g 2,4-Xylenol und 15 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50°. Neben unvermindertem VIII wurden 0,24 g II sowie Kristalle von XII festgestellt.

g) 0,5 g VIII, 10 ccm Dioxan und 15 ccm Ameisensäure 5 Stdn. bei 50°: 0,45 g unverändertes VIII wiedergewonnen.

h) 0,5 g VIII mit 0,5 g Pikrinsäure und 5 g 2,4-Xylenol 4 Stdn. bei 50°: 0,45 g VIII unverändert wiedergewonnen.

4. N,N'-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylendiuron IX

a) 1 g VIII wurde in 20 ccm absol. Alkohol mit 0,18 g NaOH und 0,7 g Äthyljodid 45 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach Aufarbeitung wie 1/c wurde IX aus wäßr. Alkohol in dünnen langen Nadeln vom Schmp. 86° erhalten.

$C_{29}H_{40}O_6N_4$. Ber. C 64,42, H 7,46, N 10,36, Molgew. 540,6.
Gef. C 64,55, H 7,42, N 10,48, Molgew. 561,13.

b) 0,5 g N-2-Äthoxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamid VI wurden wie bei 1/b mit 5 ccm 35%igem Formalin 15 Stdn. bei 50° stehen gelassen und aufgearbeitet. Aus Alkohol-Wasser dünne lange Nadeln von IX vom Schmp. 86°. Mischschmp. mit 4/a 86°.

Ber. Molgew. 540,6. Gef. Molgew. 534,5.

c) 0,5 g Bisäthoxybenzyl-methylendicarbamid XI wurden in 5 ccm Ameisensäure in der Hitze gelöst, mit 5 ccm 40%igem Formalin versetzt und IX wie oben aufgearbeitet. Schmp. und Mischschmp. mit 4/a, 4/b: 86°.

Ber. Molgew. 540,6. Gef. Molgew. 534,0.

d) 0,2 g IX wurden in 10 ccm Alkohol und 0,65 ccm konz. HCl 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Formaldehyddiäthylacetal-Geruch). Nach üblicher Aufarbeitung wurden aus Alkohol Nadeln von XI erhalten. Schmp. 224°.

5. N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-N'-methyl-uron XVII

a) 2 g N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-N'-methyl-carbamid XV wurden in 20 ccm 85%iger Ameisensäure und 20 ccm 35%igem Formalin 6 Stdn. bei 50° stehen gelassen, in 50 ccm Wasser gegossen, wobei XVII nach kurzer Zeit kristallin erstarrte. Aus Alkohol und Wasser: dünne Nadeln vom Schmp. 128°.

$C_{13}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 62,38, H 7,25, N 11,19, Molgew. 250,29.
Gef. C 62,60, H 7,30, N 11,19, Molgew. 246,4.

---

[8] *G. Zigeuner, W. Knierzinger* und *K. Voglar*, Mh. Chem. 82, 847 (1951).

b) 0,25 g XVII wurden in 10 ccm Alkohol und 0,65 ccm konz. HCl 3 Stdn. erhitzt (Acetalgeruch!), mit H_2O verdünnt und der Alkohol abgedampft. 0,18 g XV vom Schmp. 150,5°.

c) 1 g XVII in 30 ccm Dioxan, 10 ccm 2,4-Xylenol und 1 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. bei 50°. Nach Wasserdampfen wurde der Rückstand in Alkohol aufgenommen, wobei 1,1 g N,N′-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-N-methyl-carbamid XIX (Schmp. 174°) neben XXI isoliert wurden.

XIX: $C_{20}H_{26}O_3N_2$. Ber. N 8,18. Gef. N 8,26.

d) 1 g XVII, 15 ccm Ameisensäure, 7 ccm 2,4-Xylenol 2 Stdn. bei 50° Aufarbeitung und Ergebnisse wie 5/c.

e) 0,5 g XVII mit 0,5 g Pikrinsäure und 5 g 2,4-Xylenol 4 Stdn. bei 50°: als Reaktionsprodukte bilden sich XIX und XXI.

f) 0,5 g XVII mit 0,1 g β-Naphthalinsulfonsäure und 5 g 2,4-Xylenol $^1/_2$ Std. bei 50°, wie 5/e.

6. N-2-Äthoxy-3,5-dimethylbenzyl-N′-methyluron XVIII

a) 0,5 g XVII wurden in 10 ccm absol. Alkohol und 0,08 NaOH mit 0,3 g Äthyljodid behandelt. XVIII fiel als Öl an und konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

b) 1 g N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-N′-methyl-carbamid XV wurde in 20 ccm absol. Alkohol mit 0,21 g NaOH und 0,81 g Äthyljodid äthyliert. Aus Alkohol-Wasser fällt das N-2-Äthoxy-3,5-dimethylbenzyl-N′-methyl-carbamid XVI in hauchdünnen Nadeln vom Schmp. 159,5° an.

$C_{13}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 66,07, H 8,53, Molgew. 236,3.
Gef. C 66,37, H 8,51, Molgew. 242,7.

c) 1 g XVI in 10 ccm Ameisensäure und 10 ccm 35%igem Formalin 6 Stdn. bei 50°. XVIII fällt als Öl an; wegen zu geringer Menge an Ausgangsmaterial konnte eine Reinigung durch Destillation nicht vorgenommen werden.

d) XVIII gibt mit 10 ccm Alkohol und 1 ccm konz. HCl am Rückfluß erhitzt Formaldehyddiäthylacetal und N-2-Äthoxy-3,5-dimethylbenzyl-N′-methyl-carbamid XVI vom Schmp. 159,5°.

XVI: Ber. Molgew. 236,3. Gef. Molgew. 244,0.

7. N,N′-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-N-methyl-carbamid XX

1 g XIX wie üblich äthyliert. Aus Alkohol-H_2O Nadeln vom Schmp. 95°.

$C_{24}H_{34}O_3N_2$. Ber. N 7,03, Molgew. 398,53. Gef. N 7,01, Molgew. 400,1.

8. N,N,N′-Tris-(2-Äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid XIII

1 g XII wie oben äthyliert. Aus Alkohol-Wasser Prismen vom Schmp. 107°.

$C_{34}H_{36}O_4N_2$. Ber. C 74,69, H 8,48, N 5,12, Molgew. 546,7.
Gef. C 74,69, H 8,38, N 5,22, Molgew. 536,3.

9. N,N,N′,N′-Tetra-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylen-dicarbamid XXV

a) 1 g XXIII wurde in 7 ccm Alkohol mit 0,15 g 40%igem Formalin und 2 Tropfen konz. HCl 45 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. XXV wurde aus viel Alkohol bzw. Chlorbenzol umkristallisiert. Schmp. 201°; lange dünne Nadeln.

b) 5 g XXIII wurden in 50 ccm Eisessig heiß gelöst, mit 25 ccm 85%iger Ameisensäure und 50 ccm 35%igem Formalin versetzt, 1 Std. bei 50° stehen gelassen und mit Wasser gefällt. 4,6 g XXV. Lange dünne Nadeln vom Schmp. 201°, Mischschmp. mit 9/a 201°.

$C_{39}H_{48}O_6N_4$. Ber. C 70,03, H 7,23, N 8,38. Gef. C 69,82, H 7,09, N 8,38.

c) 0,5 g XXV wurden mit 10 ccm Alkohol und 0,65 ccm konz. HCl 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Entwicklung von Formaldehyddiäthylacetal. Aus Alkohol wurden Rhomben von XXIII vom Schmp. 196,5° erhalten. Mischschmp. mit einem früher erhaltenen Präparat[9] 196,5°.

d) 0,7 g XXV wurden in 10 ccm Dioxan mit 5 g 2,4-Xylenol und 1 ccm konz. HCl 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Nach Wasserdampfdestillation wurden 0,5 g XII vom Schmp. 174° und 0,2 g XXIII vom Schmp. 196,5° erhalten. Mischschmp. mit einem nach *G. Zigeuner, R. Pitter* und *H. Rauch*[9] dargestellten Präparat 196,5°.

e) 0,5 g XXV wurden wie bei 1/c beschrieben äthyliert. Das N,N,N′,N′-Tetra-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-methylen-dicarbamid XXVI kristallisiert aus Alkohol-Wasser 5 : 1 in Plättchen vom Schmp. 149,5°.

$C_{47}H_{64}O_6N_4$. Ber. C 72,27, H 8,26, N 7,18, Molgew. 781,0.
Gef. C 72,53, H 8,29, N 7,25, Molgew. 805,8.

f) 1 g N,N-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid XXIII wurden wie unter 1/c äthyliert. Das N,N-Bis-(2-äthoxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid XXIV kristallisiert aus Alkohol-Wasser in Balken vom Schmp. 145 bis 145,5°.

$C_{23}H_{32}O_3N_2$. Ber. N 7,29, Molgew. 384,5. Gef. N 7,46, Molgew. 391,9.

g) 0,5 g XXIV wurden in 5 ccm Alkohol mit 0,1 g 40%igem Formalin und 2 Tropfen konz. HCl 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und wie 2/b aufgearbeitet. XXVI fiel aus Alkohol-Wasser in Plättchen an. Schmp. und Mischschmp. mit 9/e: 149,5°.

h) 100 mg XXVI wurden 3 Stdn. mit 10 ccm Alkohol und 0,5 ccm konz. HCl unter Rückfluß erhitzt. XXVI wurde unverändert wiedergewonnen.

10. Verhalten des N,N′-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-urons II gegenüber 2,4-Xylenol

a) 0,5 g II mit 5 g 2,4-Xylenol und 0,5 g Pikrinsäure 4 Stdn. bei 50°: II wurde quantitativ zurückgewonnen.

b) 0,5 g II, 5 g 2,4-Xylenol, 0,1 g β-Naphthalinsulfonsäure $^1/_2$ Std. bei 50°: wie 10/a.

11. Umsetzung des N,N′-Dimethylolurondimethyläthers I mit 2,4-Xylenol

a) 1 g I mit 5 ccm 2,4-Xylenol und 0,5 g β-Naphthalinsulfonsäure $^1/_2$ Std. bei 50°; nach Wasserdampfdest. wurde der Rückstand in heißem Alkohol aufgenommen, erkalten gelassen und das Bishydroxybenzyluron II abfiltriert. Aus dem Filtrat nach II wurde XII isoliert. Ausbeuten: 1,5 g II, 0,3 g XII, daneben noch weitere nicht identifizierte Spaltprodukte (wahrscheinlich IV und XXI).

b) 1 g I, 5 g 2,4-Xylenol, 0,2 g β-Naphthalinsulfonsäure $^1/_2$ Std. bei 50°. 1,9 g II neben wenig XII.

---

[9] Mh. Chem. 86, 173 (1955).

c) 1 g I, 5 g 2,4-Xylenol, 0,5 g β-Naphthalinsulfonsäure $^1/_2$ Std. bei 20°. 1,82 g II neben wenig XII.

d) 1 g I, 5 g 2,4-Xylenol, 0,1 g Naphthalinsulfonsäure $^1/_2$ Std. bei 50°. 1,35 g II, 0,45 g XII.

e) Wie b, 1 Std. bei 20°: 1,25 g II, 0,55 g XII.

f) 1 g I mit 1 g Pikrinsäure und 10 ccm 2,4-Xylenol 4 Stdn. bei 50°. 0,8 g II, 1,2 g XII.

g) Wie f, 2 Stdn. bei 50°; 0,2 g II, 0,7 g XII.

12. Einwirkung von 2,4-Xylenol auf den Dimethylol-methylendiuron-dimethyläther XIV

a) 1 g XIV mit 0,2 g β-Naphthalinsulfonsäure und 5 ccm 2,4-Xylenol $^1/_2$ Std. bei 50°. Vakuumwasserdampfdest.: 0,65 g II, 0,7 g XII.

b) 1 g XIV, 1 g Pikrinsäure, 10 ccm 2,4-Xylenol 4 Stdn. bei 50°. Vakuumwasserdampfdest.: 0,8 g XII, 0,6 g II.

13. Einwirkung von 2,4-Xylenol auf den N-Methylol-N'-methyluron-methyläther XXII

a) 1 g XXII mit 0,2 g β-Naphthalinsulfonsäure und 5 g 2,4-Xylenol $^1/_2$ Std. bei 50°. Vakuumwasserdampfdest.: Es wurden XIX und XXI isoliert.

b) 1 g XXII mit 1 g Pikrinsäure und 5 g 2,4-Xylenol 4 Stdn. bei 50°: wie 13/a.

Wasserfreie Oxonitrate des Titans und Zirkoniums

Von

V. Gutmann und H. Tannenberger

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 12. März 1956)

Es wird die Darstellung der wasserfreien Oxonitrate des Titans und Zirkoniums durch Umsetzungen der Tetrajodide mit Distickstofftetroxyd beschrieben.

Nachdem *Hayek* und Mitarbeitern[1, 2] die Darstellung einer Reihe von Sulfaten und Oxosulfaten höherer Oxydationsstufen von Übergangselementen durch Umsetzungen in nichtwäßrigen Medien gelungen war, haben wir einige Untersuchungen über Nitrate des Titans und Zirkoniums in Angriff genommen. Als Solvens schien uns hierbei flüssiges Distickstofftetroxyd geeignet, da es einerseits verschiedene Metalle oder ihre Verbindungen in Nitrate überführen kann[3] und anderseits die Ausführung der Umsetzungen bei relativ niedrigen Temperaturen gestattet. Im Verlaufe der Untersuchungen zeigte es sich, daß wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff vorteilhaft als Verdünnungsmittel verwendet werden kann.

Titanoxonitrat war bisher unbekannt. Über die Bildung des wasserfreien Titan(IV)-nitrates liegen widersprechende Angaben vor. *Reihlen* und *Hake*[4] wollen bei längerer Einwirkung eines Überschusses von flüssigem Distickstofftetroxyd auf Titan(IV)-chlorid ein im wesentlichen aus Titan(IV)-nitrat bestehendes Produkt erhalten haben. Der daraus nicht

---

[1] *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **80**, 640 (1949).

[2] *E. Hayek* und *K. Hinterauer*, Mh. Chem. **82**, 205 (1951).

[3] *C. C. Addison, J. Lewis* und *R. Thompson*, J. Chem. Soc. London **1951**, 2829.

[4] *H. Reihlen* und *A. Hake*, Ann. Chem. **452**, 47 (1927).

zu entfernende Gehalt an Chlorid wird auf die Gegenwart von Nitrosoniumhexachlorotitanat zurückzuführen sein, das ebenso wie das von den genannten Autoren als Titan(IV)-nitrat beschriebene Produkt gelb gefärbt ist. Diese Vermutung haben nicht nur *Partington* und *Whynes*[5] ausgesprochen, sie ergibt sich auch aus den Angaben der Autoren selbst[4], die beim Einleiten von gasförmigem Distickstofftetroxyd in flüssiges Titan(IV)-chlorid fast ausschließlich die Bildung des Nitrosoniumhexachlorotitanats beobachtet haben. Dieses entsteht aus dem bei der Reaktion gebildeten Nitrosylchlorid und noch vorhandenem Titan(IV)-chlorid:

$$TiCl_4 + 4\,N_2O_4 = Ti(NO_3)_4 + 4\,NOCl,$$

$$TiCl_4 + 2\,NOCl = (NO)_2TiCl_6.$$

Als unsere Ergebnisse schon feststanden, beschrieb *Schmeisser*[6] wasserfreies Titan(IV)-nitrat als einen bei 58° schmelzbaren und im Vakuum unzersetzt sublimierbaren Stoff, der aus Titan(IV)-chlorid und Distickstoffpentoxyd erhalten wurde:

$$TiCl_4 + 4\,N_2O_5 = Ti(NO_3)_4 + 4\,NO_2Cl.$$

Wasserfreies Zirkoniumnitrat und Zirkoniumoxonitrat sind noch nicht beschrieben worden. Obwohl eine Verbindung zwischen Zirkonium(IV)-chlorid und Nitrosylchlorid nicht bekannt war[7], konnten wir auch in diesem Falle Umsetzung feststellen. Da die Metalle nicht mit Stickstoffdioxyd reagierten und Versuche der Trennung von Nitrat und Nitrosoniumchlorokomplex durch selektive Lösungsmittel nicht erfolgreich waren, sind wir zu Umsetzungen der wasserfreien Tetrajodide mit Distickstofftetroxyd übergegangen, wobei folgender Reaktionsverlauf erwartet werden konnte:

$$MeJ_4 + 4\,N_2O_4 = Me(NO_3)_4 + 4\,NO + 2\,J_2.$$

Beim Einbringen von Titan- oder Zirkoniumtetrajodid in flüssiges Distickstofftetroxyd erfolgt tatsächlich schon bei — 17° lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Stickstoffmonoxyd, das teilweise als Distickstofftrioxyd in Lösung geht. Sowohl die Nitrate als auch das gebildete Jod verbleiben in der Suspension. Letzteres kann durch Extraktion mit wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff entfernt werden, doch ist dieser Weg zeitraubend und umständlich. Sobald die Temperatur + 10° überschritt, konnte anfänglich die Abgabe eines braunen Gases beobachtet werden. Ein solches könnte beim Zerfall eines Tetranitrates zu Oxonitrat entstehen:

---

[5] *I. R. Partington* und *A. L. Whynes*, J. Chem. Soc. London **1949**, 3135.
[6] *M. Schmeisser*, Angew. Chem. **67**, 493 (1955).
[7] *J. M. Matthews*, J. Amer. Chem. Soc. **20**, 815 (1898).

$$Ti(NO_3)_4 \rightarrow TiO(NO_3)_2 + 2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_2,$$

$$Zr(NO_3)_4 \rightarrow ZrO(NO_3)_2 + 2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_2.$$

Nach der vollständigen Entfernung von Jod unter Feuchtigkeitsausschluß bleiben die Oxonitrate als fast weiße hygroskopische Pulver zurück, die beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, in die Dioxyde übergehen. Sie sind löslich in Alkohol, beim Erhitzen auch in verdünnten Säuren, nicht aber in Eisessig; in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, sind sie unlöslich. Pulveraufnahmen zeigten die Abwesenheit der Dioxyde.

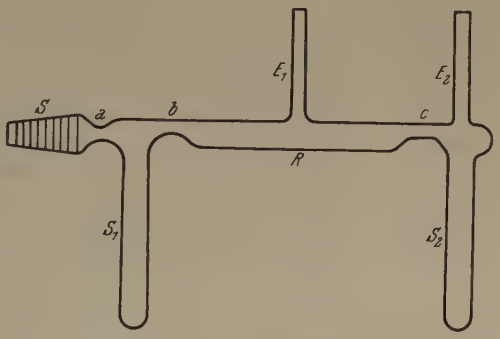


Abb. 1. Vorrichtung zur Herstellung der Tetrajodide des Titans und Zirkoniums

Am einfachsten gelingt die Darstellung der Oxonitrate, wenn man in eine Suspension des Tetrajodids in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren bei Raumtemperatur Stickstoffdioxyd hindurchleitet. Entstehendes Jod geht dabei in Lösung und die Produkte können durch Filtrieren unter Feuchtigkeitsabschluß abgetrennt werden. In keinem Falle konnten Tetranitrate isoliert werden.

Experimenteller Teil

Titan(IV)-jodid. Zu seiner Herstellung wurden von Titanpulver, für dessen Überlassung wir den *I. C. I. Billingham*, England, bestens danken, und von Jod ausgegangen. Das nach den Angaben von *Blocher* und *Campbell*[8] dargestellte Produkt fiel in Form einer sehr harten Kruste an, die fest an den Glaswänden haftete und von diesen nicht abgelöst werden konnte. Hingegen konnte es in feinkristalliner, lockerer Form erhalten werden, wenn man das Auffanggefäß kühlte. Das aus schwer schmelzbarem Glas gefertigte Reaktionsgefäß ist in Abb. 1 wiedergegeben. Nach dem Trocknen im Vak. wurden im trockenen Stickstoffstrom bei E_1 etwa 2 g Ti-Pulver in die Röhre R und bei E_2 etwa 10 g trockenes Jod in den Schenkel S_2 eingefüllt. E_1 und E_2 wurden im Vak. abgeschmolzen und schließlich auch bei a abgeschmolzen. S_1 wurde auf etwa — 10° gekühlt, R in einem Sandbad auf etwa 520° erhitzt und S_2 mit freier Flamme vorsichtig erwärmt. Titan(IV)-jodid kondensierte zusammen mit noch freiem Jod in S_1. Nun wurde S_2 gekühlt und der Inhalt von S_1 über das heiße Titan nach S_2 geführt. Nach mehrmaligem Hin- und Hersublimieren wurde schließlich ein lockeres Pulver von Titan(IV)-jodid in S_2 erhalten und bei c abgeschmolzen.

[8] *J. M. Blocher* und *I. E. Campbell*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2100 (1947).

Zirkonium(IV)-jodid. Seine Darstellung erfolgte in derselben Anordnung, wie sie beim Titan(IV)-jodid beschrieben wurde. Das Zirkoniumpulver wurde dabei auf etwa 620° erhitzt. Das im gasförmigen Zustand grüne Tetrajodid sublimierte bei wesentlich höherer Temperatur als Titanjodid.

Distickstofftetroxyd. Bleinitrat, das tagelang bei 120° getrocknet worden war, wurde in einem Stahlgefäß erhitzt, das entstehende Gas durch eine 60 cm lange, mit P_2O_5 gefüllte Röhre geleitet und in einer Kühlschlange bei — 16° kondensiert. Das so erhaltene Gas war frei von Feuchtigkeit und Stickoxyd und bedurfte keiner weiteren Reinigung.

Tetrachlorkohlenstoff wurde zweimal über P_2O_5 fraktioniert destilliert.

Titanoxonitrat. Nach zahlreichen Untersuchungen über Umsetzungen in flüssigem Distickstofftetroxyd wurde folgender Weg eingeschlagen: Die Suspension von Titan(IV)-jodid in wasserfreiem CCl_4[9] befand sich in einem dreihalsigen *Erlenmeyer*-Kolben und konnte magnetisch gerührt werden. Trockenes Distickstofftetroxyd wurde in die Suspension eingeleitet und konnte durch die mit P_2O_5 gefüllte Röhre zugleich mit entstehendem NO entweichen. Sofort nach Einleiten des Gases färbte sich die Lösung durch die Bildung von Jod intensiv violett. Nach etwa 1 Std. wurde in einer aus Plexiglas gefertigten Kammer im trockenen Stickstoffstrom über einer Glassinterplatte abgesaugt, das Produkt mit wasserfreiem CCl_4 gewaschen und im Vak. vom Solvens befreit. Das weiße, schwach braunstichige Pulver war hygroskopisch und gab beim Erhitzen nitrose Gase ab. Aus der Gewichtsabnahme konnte auf den Nitratgehalt geschlossen werden, da hierbei Titandioxyd entstand (gef. 42,7, 43,0 und 43,4% TiO_2, ber. für $TiO(NO_3)_2$: 42,6%). Zur Analyse auf nassem Wege wurde in verd. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, Ti mit NH_3 gefällt und als TiO_2 ausgewogen. Im Filtrat wurde Nitrat mit Nitron ausgefällt (gef. 26,0% Ti, 65,4% NO_3^-; ber. für $TiO(NO_3)_2$: 25,5% Ti und 66,1% NO_3^-).

Zirkoniumoxonitrat wurde auf analogem Wege erhalten. Das blaßrosa Pulver zeigte nach dem Erhitzen einen Rückstand von 55,2% ZrO_2 (ber. für $ZrO(NO_3)_2$: 54,4% ZrO_2). Auf nassem Wege wurden folgende Werte erhalten: gef. 40,1% Zr; 52,9% NO_3^-; ber. für $ZrO(NO_3)_2$: 39,4% Zr und 53,8% NO_3^-. Die Abweichungen mögen darauf zurückzuführen sein, daß das verwendete Zirkonium Hafnium enthielt.

Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* danken wir für die Förderung der Untersuchung.

[9] Ein Teil des Titan(IV)-jodids ging mit roter Farbe in Lösung.

Konstitutionsermittlung von Peptiden VIII[1]

Über den Abbau von Methionin-, Cystin-, Serin-, Prolin-, Tryptophan- und Histidin-Peptiden[1]

XIII. Mitteilung über Peptide[1]

Von

K. Schlögl, F. Wessely und **H. Woidich**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 7. April 1956)

Die früher angegebene Möglichkeit zur Konstitutionsermittlung von Peptiden über N-Carbobenzoxyderivate wurde auf Peptide mit den im Titel genannten Aminosäuren am Aminoende ausgedehnt. Dabei auftretende Schwierigkeiten konnten so weit überwunden werden, daß sich der Abbau auch dieser Peptide (in allen Fällen im Mikromaßstab, in der Mehrzahl der Fälle auch präparativ) erreichen läßt.

Im Laufe der Arbeit wurden bisher noch nicht beschriebene N-Cbzo-Dipeptidester (I), Hydantoin-3-essigsäuren (III) und 3-Aminohydantoine (X) sowie einige sich davon ableitende Produkte dargestellt (Tabelle 2 und 3).

Quantitative Untersuchung der Laugeumlagerung von Cbzo-Dipeptiden zeigte, daß diese Umlagerung mit großer Wahrscheinlichkeit den schon früher postulierten Verlauf (über Hydantoin-peptide als Zwischenstufen) nimmt. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung dieser Zwischenstufen (und der 3-Aminohydantoine) wird diskutiert.

In früheren Mitteilungen[2] wurde eine Methode zur Bestimmung der N-endständigen Aminosäure(N-AS) und der ihr benachbarten in Peptiden beschrieben, die über substituierte Hydantoin-3-essigsäuren (III) verläuft; die Grenzen des Verfahrens wurden diskutiert und Schwierigkeiten,

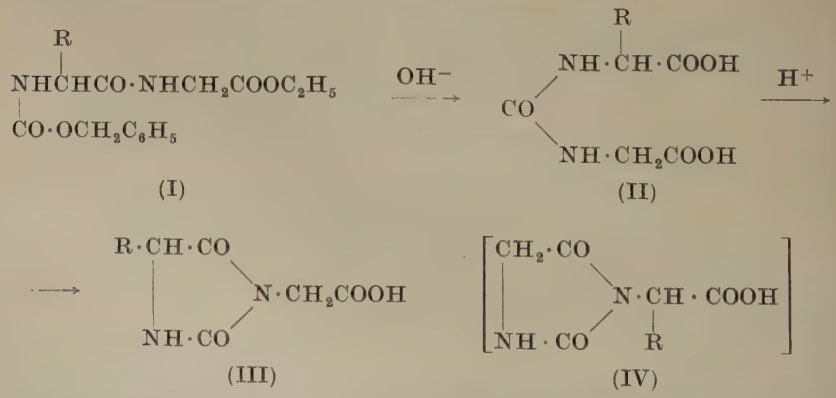
[1] VII. Mitteilung über Konstitutionsermittlung und XII. Mitteilung über Peptide: *K. Schlögl, F. Wessely* und *E. Wawersich*, Mh. Chem. 85, 957 (1954).

[2] Siehe VII. und frühere Mitteilungen.

die etwa bei Lysyl[3]- oder Glutamyl[4]-peptiden auftraten, behandelt. Später konnte die Methode dann auch auf die gleichzeitige Bestimmung der N- und C-endständigen Aminosäuren (N- und C-AS) ausgedehnt werden[1].

Es schien wünschenswert, diese Verfahren auch in Fällen zu untersuchen, bei denen Aminosäuren am Aminoende vorlagen, die Schwierigkeiten erwarten ließen. In dieser Mitteilung soll also über Versuche berichtet werden, den Abbau auch für Peptide zu ermöglichen, die die im Titel genannten Aminosäuren als N-AS tragen. Damit haben wir nun zusammen mit den früher abgebauten Peptiden[2] praktisch alle wichtigen in Frage kommenden Möglichkeiten erfaßt. Wohl wurden die Versuche nur an Dipeptiden mit den fraglichen Aminosäuren als N-AS und Glycin als C-AS ausgeführt, Peptide, bei denen sich ein Abbau im eigentlichen Sinne, also die Bestimmung der beiden Aminosäuren am Aminoende oder die gleichzeitige Ermittlung der N- und C-AS erübrigen würde. Es genügen jedoch die an diesen Dipeptiden erhobenen Befunde, um zu zeigen, daß die Bildung von Hydantoin-3-essigsäuren (III) auch in den vorliegenden Fällen möglich ist; damit ist dem Prinzip des Abbaues Genüge getan, da dafür nur die beiden endständigen Aminosäuren von Bedeutung sind, während die restliche Peptidkette praktisch ohne Einfluß ist.

In den Fällen der Met-, Pro-, Try- und His-Glycin-Peptide konnte auch der Hydrazinabbau[1] mit Erfolg ausgeführt werden. Wie schon früher gezeigt, läßt sich beim Serin und Cystin die Bildung der dafür nötigen 3-Aminohydantoine (X) nicht erreichen[1, 5].



(I) (II) (III) (IV)

In allen Fällen erfolgte die Umwandlung der N-Cbzo-Dipeptidester (I), die, wenn noch nicht beschrieben, auf bekannten Wegen erhalten wurden

[3] *K. Schlögl* und *H. Fabitschowitz*, Mh. Chem. **84**, 937 (1953).
[4] *F. Wessely, K. Schlögl* und *E. Wawersich*, Mh. Chem. **84**, 263 (1953).
[5] *K. Schlögl, J. Derkosch* und *E. Wawersich*, Mh. Chem. **85**, 607 (1954).

(Tabelle 2), in die Carbonyl-bisaminosäuren (II) wie üblich durch Erwärmen mit wäßr.-alkohol. Lauge; diese wurden, wenn möglich, durch Extraktion isoliert und rein dargestellt (Met-CO-Gly, Try-CO-Gly und Pro-CO-Gly), sonst wurden sie direkt mit HCl zu den Hydantoin-3-essigsäuren (III) ringgeschlossen.

Bei der Laugeumlagerung waren bis auf das Serinderivat, das dabei wegen seiner Alkalilabilität[6] zum Teil zerstört wurde, keine Schwierigkeiten zu erwarten. Bei den Cystinpeptiden, die bei Laugebehandlung unübersichtliche Zersetzungen erleiden, konnte diese Schwierigkeit durch S-Benzylierung umgangen werden, wobei man III ($R = C_6H_5CH_2SCH_2$) als definierte kristalline Verbindung erhielt, die nach Hydrolyse neben Gly und S-Benzyl-Cystein im Chromatogramm auch noch etwas Cystin und Cystein zeigte. Im Mikroabbau führte auch Oxydation des N-Cbzo-Cystinpeptides mit Perameisensäure zum Ziel, die im präparativen Maßstab allerdings nur nicht kristalline hygroskopische Zwischenprodukte ergab; nach Hydrolyse der letzten Stufe (III) lagen am Papier dann aber die erwarteten Aminosäuren Glycin und Cysteinsäure vor.

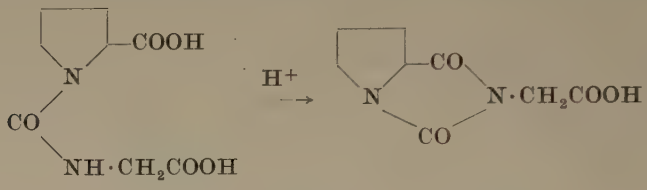
Der Säureringschluß zu den Hydantoin-3-essigsäuren (III) verlief durchwegs glatt, nur durfte beim Try-CO-Gly wegen der bekannten Säurelabilität des Tryptophans nur kurz mit HCl erwärmt werden (5 Min.), was aber durchaus zum Ringschluß ausreichte. Allerdings wird bei höheren Peptiden mit Try als N-AS, bei denen zur Abspaltung der restlichen Peptidkette länger hydrolysiert werden muß, partielle Zersetzung des Try kaum zu vermeiden sein. Zum Nachweis der beiden aminoendständigen Aminosäuren ist hier die Hydrolyse von (III) mit $Ba(OH)_2$, statt wie üblich mit HCl auszuführen.

Die Peptide des Met, Try und S-Benzyl-Cysteins (mit Gly als C-AS) ergaben kristallisierte Hydantoin-3-essigsäuren, beim Serin konnte nur in geringen Ausbeuten ein Produkt fraglicher Reinheit gefaßt werden und das Pro-Derivat (VI) war im Gegensatz zu der wenn auch nur langsam kristallisierenden Carbonyl-bisaminosäure (V, Pro-CO-Gly) nicht kristallin zu erhalten. Das Histidin-Derivat endlich ist ja wegen des wenn auch nur schwach basischen Charakters des Imidazol-N aus der sauren Lösung nicht extrahierbar, es konnte aber als Methylester isoliert und kristallisiert gewonnen werden. Für den Fall des Abbaues aber erübrigt sich hier das Isolieren in Substanz; die entsprechende Hydantoin-3-essigsäure kann am Papierchromatogramm mit diazotierter Sulfanilsäure (wie alle Histidinderivate) nachgewiesen, aus einem Parallelchromatogramm eluiert[7] und hydrolysiert werden. Im Hydrolysat liegen dann His und Gly vor.

[6] *F. Bettzieche* und *R. Menger*, Z. physiol. Chem. **150**, 177 (1925); **172**, 56 (1927).

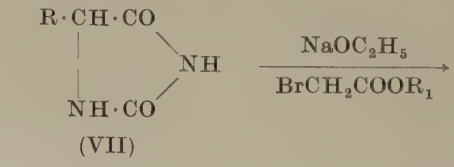
[7] *K. Schlögl, A. Siegel* und *F. Wessely*, Z. physiol. Chem. **291**, 265 (1952).

Für Vergleichszwecke und vor allem, um die Konstitution der Hydantoin-3-essigsäuren festzulegen — es kämen ja bis auf das Pro-Derivat (VI) auch die isomeren Formen (IV) in Frage, wenn diese auch

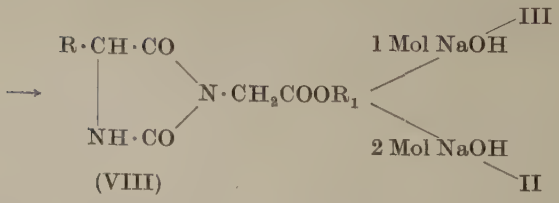


(V) (VI)

in unseren Fällen aus früher diskutierten Gründen[8] kaum zu erwarten waren —, wurden die Verbindungen 1, 4 und 5 der Tabelle 3 synthetisiert und mit den durch Abbau erhaltenen verglichen. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung der Hydantoine (VII) (als Na-Salze) mit Bromessigester und Verseifung der gebildeten Hydantoin-3-essigester (VIII). Die krist. Derivate des Met und Try erwiesen sich in der Mischprobe mit den durch Abbau erhaltenen Produkten (verglichen wurden die Äthylester 1a und 5a der Tabelle 3) als identisch. Das synthetische Pro-Derivat war aber ebenso wie das beim Abbau erhaltene nicht kristallisiert zu gewinnen, doch erwiesen die IR-Spektren der beiden Methylester die Identität[9]. Aufspaltung des synthetischen Produktes mit Alkali lieferte dieselbe kristallisierte Carbonyl-bisaminosäure (V), die schon die Laugebehandlung von Cbzo-Pro-Gly ergeben hatte. Auch aus den synthetischen Verbindungen (VIII) des Met und Try konnten durch Laugeaufspaltung die mit den auf Abbauweg erhaltenen identischen Carbonyl-bisaminosäuren (II) gewonnen werden.



(VII)



(VIII)

[8] *F. Wessely, K. Schlögl* und *E. Wawersich*, Mh. Chem, **83**, 1426 (1952); siehe auch **83**, 1156 (1952).

[9] Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dr. *J. Derkosch* bestens.

Im Falle des Pro-Produktes war eine Isomeriemöglichkeit (im Sinne III und IV) überhaupt ausgeschlossen, da ja ein Pro-CO-Gly (V) nur eine Möglichkeit des Ringschlusses, nämlich zu (VI) hat. Deshalb muß der Abbau auch versagen, wenn in einem Peptid Pro der N-AS benachbart ist, da auch hier das N-Cbzo-Peptid keine Möglichkeit eines intermediären Ringschlusses zu einem Hydantoin-peptid besitzt. Tatsächlich trat bei der Laugebehandlung von Cbzo-Gly-Pro-ester nur Verseifung zum Cbzo-Gly-Pro ein.

Beim Versuch der Synthese von VIII ($R = C_6H_5CH_2SCH_2$) aus dem Hydantoin des S-Benzyl-Cysteins (VII, $R = C_6H_5CH_2SCH_2$), Na-äthoxyd und Bromessigsäure-äthylester ergab sich die überraschende Tatsache, daß aus der Reaktionsmischung S-Benzylthioglykolsäure-äthylester ($C_6H_5CH_2SCH_2COOC_2H_5$) isoliert werden konnte, der dann noch durch Verseifung zur freien Säure bzw. durch Umsetzung zum Amid eindeutig identifiziert wurde. Es mußte also durch das Na-äthoxyd intermediäre Spaltung der Thioätherbindung unter Bildung von Benzylmerkaptan-(Na) eingetreten sein, das sich dann mit Bromessigester zu der isolierten Verbindung umsetzte. Es ist dies ein anormaler Fall der (Ab-)spaltung eines S-Benzylrestes, denn üblicherweise bleibt der Schwefel ja mit dem Restmolekül und nicht mit dem Benzyl verknüpft[10]. Trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen konnte das gewünschte Reaktionsprodukt (III, $R = C_6H_5CH_2SCH_2$) nicht erhalten werden; *Crombie* und *Hooper* stießen bei der Behandlung von Cystin-bis-3-phenylhydantoinen mit Na in flüssigem Ammoniak ebenfalls auf Schwierigkeiten[11]. Es besteht aber unseres Erachtens bei der durch Abbau erhaltenen krist. Hydantoin-3-essigsäure des S-Benzyl-Cysteins vor allem in Analogie zu den übrigen Fällen kaum ein Zweifel an der angenommenen Struktur (gemäß Formel III).

Auch beim Serin und Histidin konnten die Hydantoin-3-essigsäuren auf dem synthetischen Weg nicht erhalten werden. Das Hydantoin des Serins lieferte nur unidentifizierbare Produkte, was vielleicht auf die erwähnte Labilität des Serinrestes zurückzuführen sein dürfte. Das Hydantoin des Histidins war in der Literatur nur einmal erwähnt[12], konnte aber auf diesem Weg (Umsetzung von His mit Harnstoff) nicht erhalten werden und auch die Reaktion mit KCNO lieferte nur ein stark verunreinigtes Produkt; als dieses Rohprodukt in üblicher Weise mit Bromessigester zur Reaktion gebracht wurde, lag in der Reaktionsmischung wohl der gewünschte Hydantoin-3-essigester in geringer Menge vor, wie aus papierchromatographischem Vergleich mit dem durch Abbau erhaltenen reinen Produkt hervorging, konnte jedoch daraus nicht isoliert werden.

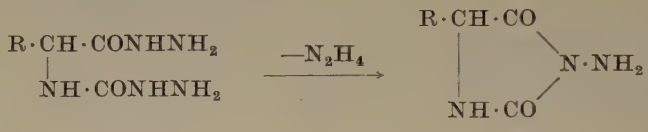
Der eingangs erwähnte Hydrazinabbau[1], also die gleichzeitige Bestimmung der N- und C-AS wurde an den 4 Peptiden Met-Gly, Pro-Gly, Try-Gly und His-Gly (als N-Cbzo-Peptide) im Mikromaßstab in der früher beschriebenen Weise[1] ausgeführt und lieferte eindeutige Ergebnisse. Die gebildeten 3-Aminohydantoine (X) wurden in allen Fällen nur durch

[10] *D. St. Tarbell* und *D. P. Harnish*, Chem. Rev. **49**, 1 (1951).

[11] *L. Crombie* und *K. C. Hooper*, J. Chem. Soc. London **1955**, 3010.

[12] *M. N. Shchukina*, J. Gen. Chem. USSR **10**, 1108 (1940); Chem. Abstr. **35**, 4022 (1941).

Papierchromatographie vom Gly abgetrennt, im Falle des Met- und Try-Derivates wurden sie als solche durch (papierchromatographischen) Vergleich mit synthetischen Proben[5] identifiziert, beim Pro und His wurde noch zusätzlich aus einem Parallelchromatogramm eluiert und nach Hydrolyse Pro bzw. His nachgewiesen. Die noch nicht beschriebenen 3-Aminohydantoine (X) des His und Pro wurden auch präparativ durch energische Hydrazinbehandlung ihrer Cbzo-ester und Ringschluß der dabei gebildeten N-Carbonsäure-dihydrazide (IX) dargestellt[5]. Auch hier waren beim Pro wieder sowohl das Dihydrazid wie das Aminohydantoin nur nicht kristallisierende Öle.



(IX) (X)

Da viele der erwähnten Substanzen durch Papierchromatographie nachgewiesen bzw. im Zuge des Peptidabbaues überhaupt nur am Papier identifiziert wurden, sind in der folgenden Tabelle 1 die R_F-Werte einer größeren Anzahl von Derivaten angeführt.

Tabelle 1. R_F-Werte

Verbindung	Formel Nr.	R =	R_F
N-Cbzo-Met	—	—	0,74
Di-Cbzo-Cystin	—	—	0,60
N-Cbzo-S-Benzyl-Cystein	—	—	0,67
N-Cbzo-Ser	—	—	0,63
N-Cbzo-Pro	—	—	0,68
N-Cbzo-Try	—	—	0,71
Cbzo-Met-Gly	—	—	0,59
Cbzo-Try-Gly	—	—	0,61
Met-CO-Gly	II	$CH_3SCH_2CH_2$	0,23
Pro-CO-Gly	V	—	0,17
Try-CO-Gly	II	C_9H_8N	0,22
His-CO-Gly	II	$C_4H_5N_2$	0,06
Derivat des Gly	III	H	0,22
„ „ Phe	III	$C_6H_5CH_2$	0,53
„ „ Met	III	$CH_3SCH_2CH_2$	0,44
„ „ S-Benzyl-Cys	III	$C_6H_5CH_2SCH_2$	0,54
„ „ Ser	III	$HOCH_2$	0,20
„ „ Pro	VI	—	0,39
„ „ Try	III	C_9H_8N	0,45
„ „ His	III	$C_4H_5N_2$	0,23
Derivat des Pro	X	—	0,52
„ „ His	X	$C_4H_5N_2$	0,28

Es wurde absteigend auf Schleicher-Schüll 2043 a mit dem Lösungsmittelgemisch n-Butanol-Äthanol-Ammoniak-Wasser (4 : 4 : 1 : 1)[7] chromatographiert. Der Nachweis der Säuren erfolgte durch Fluoreszenzlöschung von 4-Methylumbelliferon[7], der der His-Derivate mit diazotierter Sulfanilsäure und die 3-Aminohydantoine wurden mit Lauge und ammoniakal. $AgNO_3$ — wie früher beschrieben[1] — nachgewiesen. Als Vergleichs- und Bezugssubstanzen sind in der Tabelle auch die R_F-Werte der Hydantoin-3-essigsäure (III, R = H) und der 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure (III, R = Benzyl) angegeben.

Im Zusammenhang mit der Laugebehandlung empfindlicher Cbzo-Peptide (etwa von Serinderivaten) und auch um näheren Einblick in den Mechanismus der Umlagerung von I nach II zu gewinnen, wurden quantitative Studien an einigen Cbzo-Dipeptiden durchgeführt, wobei der Laugeverbrauch (0,1 n NaOH bei 75°) durch potentiometrische Titration verfolgt wurde. In einem Falle (Cbzo-Gly-Gly) wurde die Umlagerung auch mit 0,5 n NaOH ausgeführt, da mit dieser Konzentration ja beim tatsächlichen Abbau gearbeitet wird; wie aus der Abb. 1 hervorgeht, erfolgt jedoch dabei die Umsetzung schon so rasch, daß sie nur mehr schwierig zu verfolgen ist.

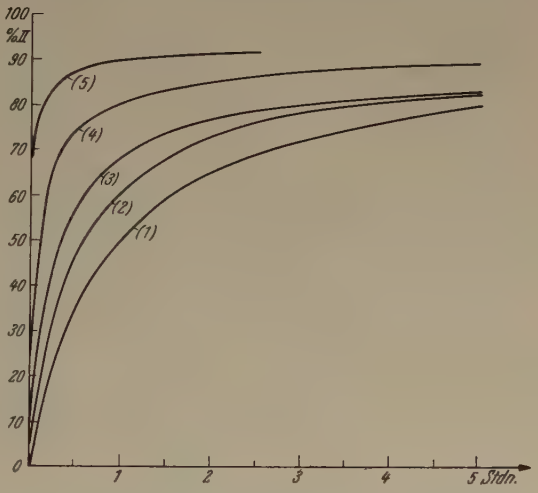


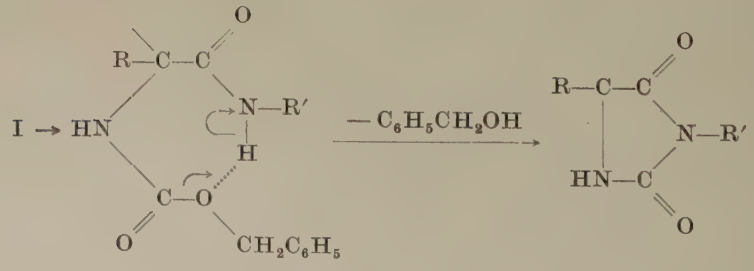
Abb. 1. Umlagerung der Cbzo-Dipeptide in Carbonyl-bisaminosäuren (II) bei 75°

(*1*): Cbzo-Try-Gly
(*2*): Cbzo-Met-Gly } mit 0,1 n NaOH
(*3*): Cbzo-Gly-Gly
(*4*): Hydantoin-3-essigsäure (III, R = H) mit 0,1 n NaOH
(*5*): Cbzo-Gly-Gly mit 0,5 n NaOH

Wenn als Intermediärprodukt zwischen dem Cbzo-Dipeptid (I) und dem tatsächlich isolierten Produkt (II) ein Hydantoinpeptid (vom Typ III) gefordert wird, dann erfolgt der Verbrauch eines 2. Äquivalentes Alkali erst bei der Ringöffnung dieses Hydantoins, während beim ersten Schritt, der formal in der Abspaltung von Benzylalkohol besteht, noch keine Lauge verbraucht wird. Außer bereits früher[8] diskutierten Gründen für die Annahme des erwähnten Hydantoinpeptides als Zwischenprodukt konnten wir diese auch noch dadurch stützen, daß Hydantoin-3-essigsäure selbst deutlich rascher Lauge verbrauchte, als Cbzo-Gly-Gly; dies muß ja der Fall sein, wenn die Reaktion von Cbzo-Gly-Gly zu Gly-CO-Gly über Hydantoin-3-essigsäure als Zwischenprodukt verläuft.

Wie die in der Abb. 1 enthaltenen Zeit-Umsatz-Kurven zeigen, ist nach verhältnismäßig kurzer Zeit schon ein großer Teil umgesetzt (die Umsätze wurden aus dem Laugeverbrauch berechnet), während sich die Kurve dann nur langsam gegen höhere Werte zu bewegt. Sehr wahrscheinlich treten dann schon weitere sekundäre Veränderungen der gebildeten Carbony-bis-aminosäuren auf. Nach 3 Stdn., also einer Zeit, die beim tatsächlichen Abbau nicht überschritten wird, waren laut Papierchromatogramm in keinem der untersuchten Fälle freie Aminosäuren abgespalten worden. Daß das Cbzo-Gly-Gly rascher als die beiden anderen untersuchten Peptide reagiert, deren N-AS den größeren Rest besitzen (hier wieder Met-Gly rascher als Try-Gly), steht nur in scheinbarem Widerspruch zur Tatsache, daß bei solchen Aminosäuren mit großen Resten R Ringschluß zu den Hydantoin-3-essigsäuren (mit H^+) rascher und glatter erfolgt[8]; wir erfassen durch den Laugeverbrauch ja nur die Ringöffnung der primär gebildeten Hydantoin-3-essigsäuren, und diese werden um so stabiler sein, je größer der Rest R am C-Atom 5 ist[13]. Die Stabilität wird also vom Gly zum Try zunehmen, und in dieser Richtung nimmt ja auch der Laugeverbrauch zu einer gegebenen Zeit ab. Somit scheint man auch zur Annahme berechtigt, daß die Hydantoin-3-essigsäuren tatsächlich in Substanz als Zwischenprodukte auftreten und damit die beiden Schritte Ringschluß und Ringöffnung getrennt sind und nicht zu einem Vorgang etwa in einem „Transition-state" verschmelzen.

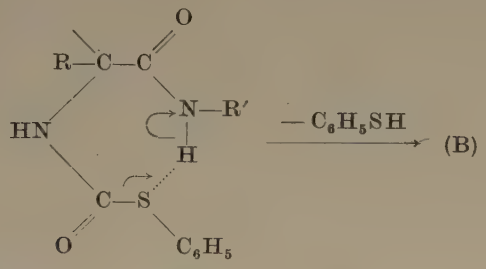
Der erste Schritt, also die Abspaltung von Benzylalkohol aus dem Cbzo-Peptid (I) und die Bildung des Hydantoins kann als „Four-center-type Elimination Reaction" formuliert werden. Elektronenverschiebung im Transition-state (A), die wahrscheinlich durch den normalen Verseifungsmechanismus mit Angriff von OH^- auf das Carbonyl-C-Atom im alkalischen Milieu begünstigt wird, führt dann zur Eliminierung von Benzylalkohol und gleichzeitiger Ausbildung der Bindung zwischen Carbonyl-C und Peptid-N und liefert somit das Hydantoin B.



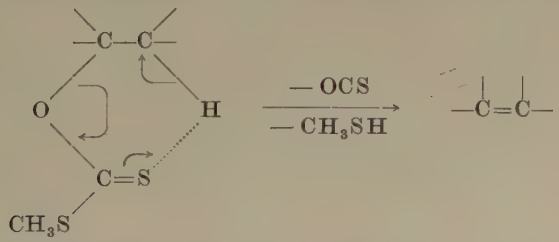
(A) (B)

[13] Siehe auch z. B.: *E. Ware*, Chem. Rev. **46**, 403 (1950).
[14] *F. Wessely, K. Schlögl* und *E. Wawersich*, Mh. Chem. **83**, 1439 (1952).

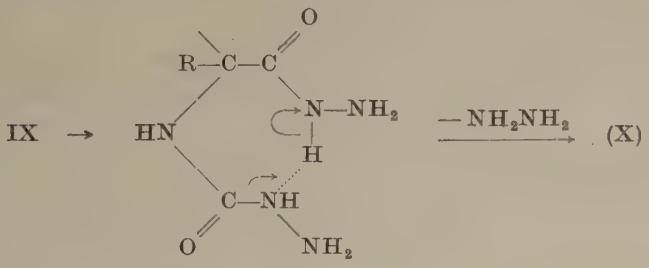
Bei der Bildung von Hydantoin-5-essigsäuren aus Phenyl-thiocarbonyl-peptiden[14] wird die Abspaltung von Thiophenol aus dem Transition-state durch Abfangen mit Bleiacetat als Blei-thiophenolat noch wesentlich erleichtert werden.



Auch durch bloßes Erhitzen kann — wie gezeigt[14] — in günstigen Fällen der Ringschluß von Phenylthiocarbonyl-peptiden erreicht werden. Diese Reaktion zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der thermischen Behandlung von Xanthogenaten (*Tschugaeff*-Reaktion). Diese führt unter Abspaltung von Methylmerkaptan (und OCS) allerdings zu ungesättigten Verbindungen, da hier keinerlei Möglichkeit zu einem Ringschluß gegeben ist.[14a]



Schließlich kann auch noch die Bildung der 3-Aminohydantoine (X) aus den α-Amino-N-carbonsäure-dihydraziden (IX)[1,5] auf analoge Weise zwanglos erklärt werden. Abspaltung des Hydrazins aus dem Transition-state wird hier durch Erhitzen der wäßrigen Lösung (Wasserdampfflüchtigkeit von N_2H_4) begünstigt.



[14a] *G. L. O'Connor* und *H. R. Nace*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5454 (1952) **75**, 2118 (1953).

Tabelle 2

N-Cbzo-Peptidester (I) und N-Cbzo-Peptide

Peptid	Ester	Schmp.[15] °C	Umkrist. aus	Formel	Ber.	Gef.	Dargest. nach Methode[16]	Ausbeute %
Di-Cbzo-L-Cys(SS)-di-Gly .	Äthyl	169—171	Essigester	$C_{30}H_{38}O_{10}N_4S_2$	C 53,08 H 5,64	52,97 5,79	A	57
Cbzo-S-Benzyl-L-Cys(SH)-Gly	Äthyl	99—100	Essigester	$C_{22}H_{26}O_5N_2S$	C 61,37 H 6,09	61,00 6,36	C[17]	71
Cbzo-DL-Ser-Gly	Äthyl	88—90	Essigester-Petroläther	$C_{15}H_{20}O_6N_2$	C 55,56 H 6,21	56,18 6,17	B	78
Cbzo-L-Pro-Gly	Äthyl	Öl	—	$C_{17}H_{22}O_5N_2$	OC_2H_5 13,37	13,72	A	88
Cbzo-DL-Try-Gly	Äthyl	123—125	Essigester-Petroläther	$C_{23}H_{25}O_5N_3$	N 9,92	10,11	A	69
Cbzo-DL-Try-Gly	—	183—185	Essigester-Petroläther	$C_{21}H_{21}O_5N_3$	ÄG 395	399	A	70
Cbzo-L-His-Gly	Äthyl	Öl	—	$C_{18}H_{22}O_5N_4$	OC_2H_5 12,04	12,02	B[18]	79

[15] Alle in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

[16] Methode A: Über das gemischte Anhydrid mit Kohlensäure-äthylester. B: Azidmethode. C: Mit Dicyclohexylcarbodiimid nach *J. C. Sheehan* und *G. P. Hess*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1067 (1955).

[17] *St. Goldschmidt* und *Ch. Jutz*, Chem. Ber. **86**, 1116 (1953), geben als Schmp. 98 bis 99° an.

[18] Analog der Darstellung von *R. W. Holley* und *E. Sondheimer*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1326 (1954) für den Cbzo-His-Ala-äthylester.

Tabelle 3

Carbonyl-bisaminosäuren (II)

Nr.	Aus AS	Ester	R =	Schmp. °C	Umkrist. aus	Formel	Ber.	Gef.
—	Met, Gly	—	$CH_3SCH_2CH_2$	168—171	Äthanol-Äther	$C_8H_{14}O_5N_2S$	C 38,37	38,38
							H 5,64	5,64
							ÄG 125	122
—	Pro, Gly.....	—	Formel V	167—172	Essigester-Petroläther	$C_8H_{12}O_5N_2$	C 44,44	44,32
							H 5,60	5,67
—	Try, Gly.....	—	C_9H_8N	161—163	Äthanol-Äther	$C_{14}H_{15}O_5N_3$	C 55,06	54,97
							H 4,95	5,12
							ÄG 152,5	153
			Hydantoin-3-essigsäuren (III) und -ester (VIII)					
1	Met, Gly	—	$CH_3SCH_2CH_2$	100—103	Äther-Petrol-äther	$C_8H_{12}O_4N_2S$	ÄG 232	232
1a	Met, Gly	Äthyl	$CH_3SCH_2CH_2$	81—82	Äther	$C_{10}H_{16}O_4N_2S$	C 46,15	46,12
							H 6,20	6,19
2	S-Benzyl-Cys(SH), Gly .	—	$C_6H_5CH_2SCH_2$	153—154	Wasser	$C_{13}H_{14}O_4N_2S$	C 53,05	52,89
							H 4,79	4,78
3	Ser, Gly	—	$HOCH_2$	222—226	Sublimiert 0,01 mm, 150°	$C_6H_8O_5N_2$	C 38,30	37,32
							H 4,29	3,98
4	Pro, Gly.....	—	Formel VI	Öl	$Sdp._{0,01}$: 170—190	$C_8H_{10}O_4N_2$	ÄG 198	210
4a	Pro, Gly.....	Methyl	—	Öl	$Sdp._{0,01}$: 135—145	$C_9H_{12}O_4N_2$	C 50,94	51,31
							H 5,70	5,98
5	Try, Gly.....	—	C_9H_8N	189—193	Essigester-Petroläther	$C_{14}H_{13}O_4N_3$	N 14,63	14,52
							ÄG 287	285
5a	Try, Gly.....	Äthyl	C_9H_8N	172—173	Essigester	$C_{16}H_{17}O_4N_3$	C 60,92	60,84
							H 5,44	5,61
6	His, Gly.....	Methyl	$C_4H_5N_2$	180—182	Methanol	$C_{10}H_{12}O_4N_4$	C 47,62	47,76
							H 4,79	5,04

Experimenteller Teil

Synthese der N-Cbzo-Dipeptidester (I) (Tabelle 2)

Für diese Synthesen seien 2 Beispiele angeführt:

a) N-Cbzo-S-Benzyl-L-cysteinyl-glycin-äthylester (Methode C). 2,2 g N-Cbzo-S-benzyl-cystein[19] wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und 1,6 g Dicyclohexyl-carbodiimid und 0,8 g Glycin-äthylester in 5 ml Tetrahydrofuran zugesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde mit etwas Essigsäure versetzt und nach einiger Zeit vom ausgeschiedenen Dicyclohexyl-harnstoff abgesaugt. Nach Abdampfen des Filtrates wurde der Rückstand in Essigester aufgenommen, die Lösung mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingeengt; Ausfällen mit Petroläther und Umkristallisieren aus Essigester lieferte 1,95 g des gewünschten Produktes. Eigenschaften siehe Tabelle 2.

b) N-Cbzo-DL-Tryptophanyl-glycin-äthylester (Methode A). Eine Lösung von 1,4 g N-Cbzo-DL-Tryptophan in 20 ml absol. Tetrahydrofuran wurde mit 0,6 g Tri-n-propylamin versetzt, auf — 10° gekühlt und 0,45 g Chlorameisensäure-äthylester zugesetzt. Nach 30 Min. bei — 10° wurden 0,6 g Glycin-äthylester zugegeben und anschließend über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtrieren, Verdünnen des Filtrates mit Äther, Waschen der Lösung mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Fällen mit Petroläther. Ausbeute und Eigenschaften siehe Tabelle 2.

Carbonyl-bisaminosäuren (II) aus den Cbzo-Peptiden (Tabelle 3)

Die Lösung des Cbzo-Dipeptidesters in Äthanol wird mit 2,1 Äquival. 1 n NaOH versetzt (Alkohol : Wasser etwa 1 : 1) und 2 bis 3 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Einengen der Lösung im Vak. zur Vertreibung überschüssigen Alkohols wird mit HCl angesäuert (geringer Überschuß) und die Lösung mit Äther im Apparat extrahiert. Reinigung und Eigenschaften der Carbonyl-bisaminosäuren siehe Tabelle 3.

Hydantoin-3-essigsäuren (III) (Tabelle 3, Nr. 1, 2, 3, 4, 5 und 6)

Diese wurden — soweit die Carbonyl-bisaminosäuren rein vorlagen (Tabelle 3) — durch $^1/_2$stünd. Erhitzen (Try-Derivat nur 5 Min.) mit HCl (1 : 1) und Abdampfen der Salzsäure im Vak. erhalten. Die Derivate des Met und Try wurden durch Umkristallisieren (Tabelle 3) rein erhalten, das Pro-Produkt (Nr. 4) wurde destilliert. In den anderen Fällen wurden die Rohprodukte der Laugeumlagerung mit HCl erhitzt, die Hydantoin-3-essigsäuren durch Ätherextraktion isoliert und nach der in der Tabelle 3 angegebenen Methode gereinigt. Beim His-Derivat (Nr. 6) wurde der Abdampfrückstand nach der Säurebehandlung gut getrocknet, mit Methanol-HCl verestert und der Ester in der üblichen Weise (Natriumcarbonat-Essigester) isoliert.

Synthese der Hydantoin-3-essigester (VIII) (Tabelle 3, Nr. 1a, 4a und 5a)

Hierzu wurden die entsprechenden Hydantoine (VII) in einer Na-äthoxyd- bzw. -methoxydlösung (1 Äquival. Na) 1 Std. zum Sieden erhitzt und anschließend mit der molaren Menge Bromessigsäure-ester (Äthyl- bei 1a und 5a, Methyl- bei 4a) weitere 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung wurde der Alkohol im Vak. abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Reinigung und Eigenschaften siehe Tabelle 3.

[19] *C. R. Harington* und *T. H. Mead*, Biochemic. J. **30**, 1598 (1936).

Die Aufspaltung dieser synthetischen Hydantoin-3-essigester zu den Carbonyl-bisaminosäuren (II) erfolgte durch Erhitzen (3 Stdn.) mit 2 Äquiv. NaOH, Ansäuern und Ätherextraktion. Zur Gewinnung der Hydantoin-3-essigsäuren (III) wurde mit 1 Äquival. Alkali in Äthanol bei Zimmertemp. (über Nacht) verseift, der Äthanol im Vak. verdampft und weiter wie oben verfahren.

S-Benzylthioglykolsäure-äthylester (durch Behandlung von S-Benzyl-cystein-hydantoin (VII, R = $C_6H_5CH_2SCH_2$) mit Na-äthoxyd und Brom-essigester).

5-(Benzyl-thiomethyl)-hydantoin

1,5 g S-Benzyl-DL-Cystein wurden zusammen mit 0,9 g KCNO in 20 ml Wasser 30 Min. am Wasserbad erhitzt und nach Zusatz von 10 ml konz. HCl noch 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen im Vak. und Kühlen schieden sich 1,3 g (77% d. Th.) ab, die aus Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 121 bis 123°.

$C_{11}H_{12}O_2N_2S$. Ber. C 55,86, H 5,12. Gef. C 55,65, H 5,10.

1,25 g dieses Hydantoins wurden in einer Na-äthoxydlösung (0,12 g Na in 15 ml absol. Äthanol) gelöst und nach 1 Std. am Wasserbad 0,9 g Brom-essigsäure-äthylester zugesetzt und noch weitere 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen im Vak. wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand (1,4 g) lieferte bei der Destillation im Kugelrohr (0,1 Torr, 110° Luftbadtemp.) 0,85 g (76% d. Th.) eines farblosen Öls. Die Lit.[20] gibt als Sdp. bei 23 Torr 179 bis 189° an.

$C_{11}H_{14}O_2S$. Ber. C 62,77, H 6,71. Gef. C 61,85, H 6,53.

Zur Identifizierung wurde ein Teil alkalisch verseift und die erhaltene Säure aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 58 bis 61° (Lit.[20] Schmp. 58 bis 59°).

$C_9H_{10}O_2S$. Ber. C 59,31, H 5,53. Gef. C 58,78, H 5,63.

Weiters wurde aus dem Ester noch durch Behandeln mit fl. Ammoniak in Äthanol das Amid dargestellt. Aus Wasser Blättchen, Schmp. 95 bis 97° (Lit.[20] Schmp. 97°).

$C_9H_{11}ONS$. Ber. N 7,73. Gef. N 8,11.

Dihydrazid der Histidin-N-carbonsäure (IX, R = $C_4H_5N_2$)

0,6 g N-Cbzo-L-Histidin-methylester[18] wurden in 2 ml absol. Äthanol in der Hitze gelöst, 0,75 g Hydrazinhydrat zugesetzt und die Mischung 5 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdampfen des Äthanols und überschüssigen Hydrazins im Vak. wurde vom Rest des Hydrazins im Exsikkator über Schwefelsäure weitgehend befreit. Der zäh-glasige Rückstand wurde beim Behandeln mit Äthanol-Äther allmählich fest und konnte aus Äthanol-Äther-Petroläther umgefällt werden. Schmp. 163 bis 164° (ger. Zers.).

$C_7H_{13}O_2N_7$. Ber. N 43,15. Gef. N 42,72.

5-(Imidazolyl-methyl)-3-amino-hydantoin (X, R = $C_4H_5N_2$)

Wurde eine wäßr. Lösung des obigen Dihydrazides 30 Min. zum Sieden erhitzt und der Abdampfrückstand aus Äthanol-Wasser umkristallisiert,

[20] *S. Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1639 (1879).

dann erhielt man das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 60% d. Th. Kurze Nadeln, Schmp. 131 bis 134°, die Substanz wird beim weiteren Erhitzen allmählich fest, um dann bei 219 bis 221° zu schmelzen. Nach dem Trocknen des tiefer schmelzenden Produktes bei 100° im Hochvak. tritt nur mehr der hohe Schmp. auf.

$C_7H_9O_2N_5$. Ber. N 35,89. Gef. N 35,86.

Die analogen Derivate des Prolins wurden — ausgehend vom N-Cbzo-Prolinmethylester — auf dieselbe Weise erhalten. Sowohl das Dihydrazid als auch das Aminohydantoin waren Öle, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Das Aminohydantoin ließ sich bei 0,01 Torr und 130 bis 140° (Luftbadtemp.) im Kugelrohr destillieren und erwies sich papierchromatographisch als einheitlich (Tabelle 1).

$C_6H_9O_2N_3$. Ber. N 27,09. Gef. N 25,34.

Abbau eines Cbzo-Dipeptides im Mikromaßstab

Der Abbau sei am Beispiel des Cbzo-Met-Gly-esters erläutert:

10 mg Cbzo-ester wurden mit einer Mischung aus 0,1 ml Äthanol und 0,054 ml (2 Mol) 1 n NaOH 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt, der Abdampfrückstand in HCl (1 : 1) aufgenommen und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Es wurde erneut im Vak. zur Trockene gedampft und eine äquival. Menge am Papier 2mal chrom. (Bedingungen siehe S. 431). Ein Streifen wurde mit 4-Methyl-umbelliferon entwickelt (R_F: 0,44) und aus dem Parallelchromatogramm die Hydantoin-3-essigsäure mit Alkohol eluiert, das Eluat in einer Kapillare mit HCl hydrolysiert (4 Stdn. 140°) und das Hydrolysat erneut chromatographiert, wobei Met und Gly vorlagen[7]. Für die Bestimmung der N- und C-AS (Hydrazinabbau[1]) haben wir 5 mg Cbzo-Met-Gly mit 0,3 ml Hydrazinhydrat 5 Stdn. auf 100° erhitzt, das Hydrazin im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure abgedampft und den Abdampfrückstand in 0,5 ml Wasser aufgenommen. Ein Teil wurde am Papier chromatographiert und zeigte das Vorliegen von Gly (neben ganz schwachen verwaschenen Streifen). Nach Erhitzen der wäßr. Lösung zum Sieden (20 Min.) wurde erneut am Papier chromatographiert und mit Lauge und ammoniakal. Silbernitrat[1] das Aminohydantoin des Methionins (X, R = $CH_3SCH_2CH_2$) nachgewiesen (Vgl. mit einer authentischen Probe!). Außerdem lag daneben noch ein schwacher Fleck mit dem R_F-Wert des Gly-hydrazides (0,17) vor.

Quantitative Verfolgung der Laugeumlagerung I nach II

Sorgfältig gereinigte N-Cbzo-Dipeptide (nicht Ester) wurden in 2 Mol 0,1 n NaOH gelöst und die Lösung im Thermostaten auf 75° erhitzt. Zu bestimmten Zeiten wurden Proben entnommen, rasch abgekühlt und durch Titration mit 0,1 n H_2SO_4 im *Beckman*-Autotitrator (Modell K) (Aufnahme der Titrationskurve) die Menge der überschüssigen Lauge bestimmt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Herrn Dir. Prof. Dr. *G. Ehrhardt* von den Farbwerken Hoechst sind wir für die Überlassung von Aminosäuren zu großem Dank verpflichtet.

Dieser und anderen Arbeiten[1] kam eine Zuwendung zugute, welche die *Rockefeller*-Foundation einem von uns *(F. W.)* gewährt hat, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Zur Chemie des 4-Hydroxy-cumarins

VI. Mitteilung: Reaktionen mit Monocarbonsäuren und substituierten Malonsäuren

Von

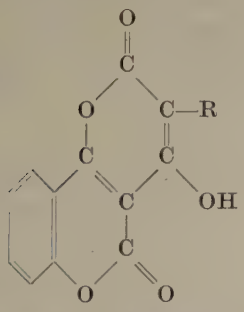
E. Ziegler, G. Wildtgrube und **H. Junek**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingelangt am 17. April 1956)

Es werden weitere Derivate des 4′-Hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarins) I synthetisiert. Solche entstehen einerseits beim Erhitzen von 4-Hydroxy-cumarin mit subst. Malonsäure-diphenylestern, anderseits bei der Kondensation desselben mit subst. Malonsäuren in Tetrachloräthan oder Dioxan im Beisein von $POCl_3$. Bei höheren Reaktionstemperaturen bilden sich im letzteren Falle vorwiegend 3-Alkyl- bzw. 3-Aryl-ketone des 4-Hydroxy-cumarins.

In der V. Mitteilung dieser Reihe[1] wurden verschiedene Synthesen, die zum 4′-Hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin) führen, beschrieben. Als besonders einfach erwies sich das Verfahren d[1], das in der Umsetzung des 4-Hydroxy-cumarins mit Malonsäure-diphenylester besteht. Dieses Verfahren läßt sich, wie hier gezeigt werden soll, auch auf α-substituierte Malonsäure-diphenylester übertragen.



I R = H
II R = $-CH_2 \cdot C_6H_5$
III R = $-C_5H_9$
IV R = $-C_6H_{11}$
V R = $-(CH_2)_3 \cdot CH_3$
VI R = $-CH(CH_3)_2$
VII R = $-(CH_2)_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$
VIII R = $-CH_2 \cdot CH=CH_2$

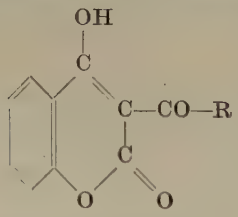
[1] *E. Ziegler, H. Junek* und *G. Wildtgrube*, Mh. Chem. **87**, 386 (1956).

So bildet sich aus 4-Hydroxy-cumarin und Benzylmalonsäure-diphenylester bzw. Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester in guter Ausbeute 4′-Hydroxy-3′-benzyl-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin) II (58% bzw. 94%).

Cyclopentylmalonsäure-diphenylester reagiert beim Verschmelzen (30 Min. bei 250°) mit 4-Hydroxy-cumarin zu 3′-Cyclopentyl-4′-hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin) III (64%), Cyclohexylmalonsäure-diphenylester zur analog gebauten Verbindung IV (35%). Cycloheptylmalonsäure-diphenylester kondensiert hingegen nicht mit Hydroxycumarin. Die Bildung von geringen Mengen an 3-Cumarinyl-(4′)-4-hydroxy-cumarin[2] kann mitunter nachgewiesen werden. Als weiteres Beispiel sei ferner das 3′-n-Butyl-4′-hydroxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin) V angeführt.

Pyrono-cumarin I entsteht aber auch unter der Einwirkung von $POCl_3$[1] aus 4-Hydroxy-cumarin und Malonsäure in Tetrachloräthan. Nach diesem abgewandelten Verfahren kondensiert 4-Hydroxy-cumarin mit freier Benzylmalonsäure ebenfalls zu II.

Versuche mit Isopropylmalonsäure haben nun gezeigt, daß in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Endprodukte erhalten werden können. So entsteht in Tetrachloräthan bei 125 bis 140° 3-[(3)-Methylbutanon-(1)]-4-hydroxy-cumarin IX, während in Dioxan (100°) 3′-Isopropyl-4′-hydroxy-pyrono-cumarin VI gebildet wird. In Tetrachloräthan bei 100° entsteht jedoch ein Gemisch von VI und IX.



IX R = $—CH_2—CH(CH_3)_2$
X R = $—(CH_2)_4—CH_3$
XI R = $—(CH_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$
XII R = $—CH_3$
XIII R = $—CH_2CH_3$
XIV R = $—CH=CH \cdot C_6H_5$

n-Butylmalonsäure und 4-Hydroxy-cumarin reagieren in Tetrachloräthan mit $POCl_3$ (145°) zu X (54%), welches unter gleichen Bedingungen auch aus 4-Hydroxy-cumarin und Capronsäure erhalten werden kann.

(3-Methylbutyl)-malonsäure gibt im gleichen Lösungsmittel (100 bis 130°) ein Gemisch von VII und XI.

Allylmalonsäure kondensiert dagegen in Dioxan (100°) mit den Reaktionspartnern nur zu 3′-Allyl-4′-hydroxy-pyrono-cumarin VIII (40%).

Bezüglich des Reaktionsmechanismus wäre hier als am wahrscheinlichsten anzunehmen, daß bei höheren Temperaturen die jeweilige Malon-

[2] *H. Junek* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. 87, 218 (1956).

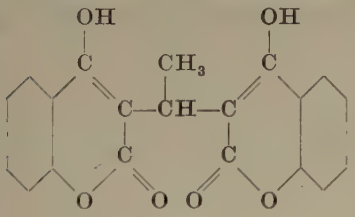
säure decarboxyliert, das 4-Hydroxy-cumarin anschließend verestert und der Ester schließlich durch die Wirkung des $POCl_3$ in das 3-Alkylketon des 4-Hydroxy-cumarins umgelagert wird. Die Bildung der Pyronocumarine kann aber wohl nur aus den Malonsäuren erfolgen, die ja auch bei tieferen Temperaturen beständiger sind.

Solche Überlegungen veranlaßten uns (schon im Jahre 1954), die Kondensationsfähigkeit des 4-Hydroxy-cumarins mit Monocarbonsäuren und $POCl_3$ in Tetrachloräthan zu untersuchen. Dieses Verfahren führt, wie das schon mit der Capronsäure angeführte Beispiel zeigt, zum Erfolg. Eisessig liefert unter diesen Bedingungen 3-Acetyl-4-hydroxy-cumarin XII (66%), Propionsäure XIII (57%).

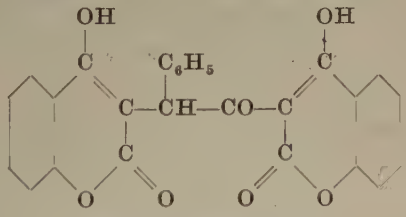
In jüngster Zeit hat *J. Klosa*[3] Produkte dieser Art durch Kondensation von 4-Hydroxy-cumarin mit Monocarbonsäuren und $POCl_3$ in Abwesenheit eines Lösungsmittels aufgebaut.

Dieses Verfahren[3], das ausgezeichnete Ausbeuten ergibt, versagt mitunter, wie am Beispiel der Zimtsäure zu sehen ist.

Wird Zimtsäure jedoch in Tetrachloräthan einer solchen Reaktion unterworfen, dann bildet sich glatt XIV. Daneben entsteht immer der Zimtsäureester des 4-Hydroxy-cumarins, der sich mit Hilfe von $POCl_3$ leicht in XIV umlagern läßt. Milchsäure gibt infolge der oxydierenden Wirkung des $POCl_3$ (es entsteht voraussichtlich primär Acetaldehyd) 3,3′-Äthyliden-dihydroxycumarin XV, das schon auf andere Art[4] dargestellt worden ist. Mandelsäure reagiert vermutlich zu XVI. Führt man dagegen die Kondensation in Eisessig mit konz. H_2SO_4 durch, dann



XV



XVI

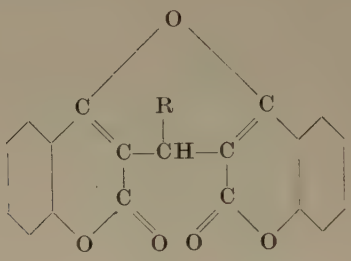
fällt XVII (74%) an, das bereits von *Ch. F. Huebner*[5] und Mitarbeitern über zwei Stufen synthetisiert worden ist. Zum gleichen Ergebnis führt die Reaktion mit Acetyl-mandelsäure bzw. Mandelsäure-methylester. Durch Kochen von XVII mit alkoholischer KOH und nachfolgendem Behandeln mit Dimethylsulfat entsteht aus diesem die Pyranverbin-

[3] Arch. Pharmaz. **288**, 356 (1955); **289**, 104 (1956).

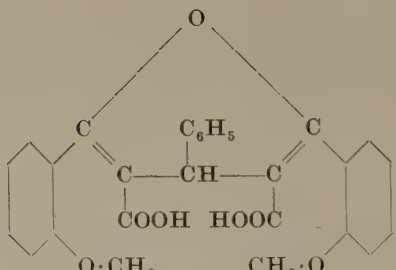
[4] *W. R. Sullivan* und *M. A. Stahmann*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2288 (1943). — *C. Mentzer*, Bull. soc. chim. France **1945**, 436. — *K. F. Jansen*, Chem. Zbl. **1943 I**, 1490.

[5] *Ch. F. Huebner*, *W. R. Sullivan*, *M. A. Stahmann* und *K. P. Link*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2292 (1943).

dung XIX. Milchsäure und 4-Hydroxy-cumarin in Eisessig mit konz. H_2SO_4 behandelt, gibt das ebenfalls schon beschriebene 3,3′-Äthyliden-4,4′-epoxy-dicumarin[5] XVIII.



XVII R = —C_6H_5
XVIII R = —CH_3



XIX

Zu nicht definierten Produkten führten Versuche mit Brenztrauben-, Wein-, Dibromzimt-, Aminoessigsäure und Lactid.

Experimenteller Teil

(Mikroelementaranalysen: *R. Kretz*)

1. 4′-Hydroxy-3′-benzyl-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin) II

a) 2,43 g 4-Hydroxy-cumarin werden mit 5,71 g Benzylmalonsäure-diphenylester* 30 Min. auf 270° erhitzt. Nach dem Anreiben mit Alkohol verbleiben 2,8 g = 58% an II. Aus Tetrachloräthan Balken vom Schmp. 252°.

Aus dem alkohol. Filtrat fällt auf Zugabe von Wasser nach einigen Tagen eine Substanz, die nach Reinigung aus Nitrobenzol bei 295° schmilzt. Sie ist mit 3-Cumarinyl-(4′)-4-hydroxy-cumarin[2] identisch.

b) 1,62 g 4-Hydroxy-cumarin werden mit 7,23 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester* 15 Min. auf 240° und anschließend noch 15 Min. auf 270° erhitzt. Die kristallin erstarrende Schmelze wird mit heißem Alkohol behandelt und das Rohprodukt, wie unter 1 a beschrieben, gereinigt. Ausbeute 3 g = 94%. $FeCl_3$-Reaktion in Dioxan-Alkohol ist rotbraun.

$C_{19}H_{12}O_5$. Ber. C 71,24, H 3,77. Gef. C 71,20, H 3,71.

2. 3'-Cyclopentyl-4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) III

4,86 g Cyclopentylmalonsäure-diphenylester* werden mit 1,62 g 4-Hydroxy-cumarin 30 Min. auf 250° erhitzt. Die in der Kälte kristallin erstarrende Masse gibt nach dem Behandeln mit kaltem Alkohol 1,9 g = 64% an III. Aus dem mit Wasser versetzten alkohol. Filtrat kann wieder 3-Cumarinyl-(4')-4-hydroxy-cumarin[2] vom Schmp. 295° erhalten werden.

Das Hauptprodukt III läßt sich aus Eisessig, Cyclohexanolacetat oder Dioxan-Alkohol reinigen. Lange Spieße vom Schmp. 221 bis 222°; $FeCl_3$-Reaktion dunkelviolett.

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68,44, H 4,73. Gef. C 68,75, H 4,90.

3. 3'-Cyclohexyl-4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) IV

1,62 g 4-Hydroxy-cumarin und 5,07 g Cyclohexylmalonsäure-diphenylester* geben beim Erhitzen auf 250° (30 Min.) 1,1 g IV = 35%. Die aus Nitrobenzol, Dioxan oder Eisessig in Plättchen kristallisierende Verbindung schmilzt bei 259 bis 260°. Sie ist schwer löslich in verd. NaOH; $FeCl_3$-Reaktion schwach rot.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69,22, H 5,16. Gef. C 69,35, H 5,21.

4. 3'-n-Butyl-4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) V

1,62 g 4-Hydroxy-cumarin und 3,4 g n-Butylmalonsäure-diphenylester* läßt man 20 Min. auf 240° und dann noch 10 Min. auf 270° miteinander reagieren. Nach Anreiben der erkalteten Schmelze mit Alkohol verbleiben 1,6 g Rohprodukt = 56%. Aus Aceton-Wasser Nadeln vom Schmp. 169°. $FeCl_3$-Reaktion rotviolett.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67,13, H 4,93. Gef. C 67,30, H 5,18.

5. 3'-Benzyl-4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) II

Eine Lösung von 3 g 4-Hydroxy-cumarin und 4 g Benzyl-malonsäure in 25 ml Tetrachloräthan wird nach Zugabe von 3 ml $POCl_3$ 45 Min. auf 130 bis 140° erhitzt. Aus der erkalteten Lösung kann II durch Fällen mit Alkohol erhalten werden. Kristalle vom Schmp. 252°, Ausbeute 1,5 g = = 25,4%.

6. 3-[(3)-Methyl-butanon-(1)]-4-hydroxy-cumarin IX[3, 6]

3 g 4-Hydroxy-cumarin und 3 g Isopropyl-malonsäure werden in 15 ml Tetrachloräthan mit 3 ml $POCl_3$ bei einer Badtemp. von 125 bis 140° 45 Min. umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Wasserdampfdestillation läßt man erkalten und dekantiert das flockig ausgefallene 4-Hydroxy-cumarin vom erstarrten Bodenkörper. Letzterer wird aus Alkohol gereinigt; Nadeln vom Schmp. 85 bis 86°. Ausbeute 2,1 g = 46,3%.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. C 68,28, H 5,73. Gef. C 68,56, H 5,92.

---

* Die mit einem Sternchen versehenen Ester wurden in den Laboratorien der *J. R. Geigy A. G.* (Basel) synthetisiert.

[6] *T. Ukita, Sh. Nojima* und *M. Matsumoto*, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5143 (1950).

7. 3'-Isopropyl-4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) VI

3 g 4-Hydroxy-cumarin und 3 g Isopropyl-malonsäure werden in 18 ml Dioxan und 3 ml $POCl_3$ $3^1/_2$ Stdn. bei 100° zur Reaktion gebracht. Durch Versetzen der erkalteten Lösung mit 70%igem Alkohol fällt VI an. Aus Alkohol-Toluol (5 : 1) lange Stäbchen vom Schmp. 209,5 bis 210°. Ausbeute 1,8 g = 36%. $FeCl_3$-Reaktion rotbraun.

$C_{15}H_{12}O_5$. Ber. C 66,17, H 4,45. Gef. C 66,58, H 4,44.

Die Kondensation der Reaktionspartner in Tetrachloräthan bei 100° gibt ein Gemisch von VI (Nebenprodukt) und IX.

8. 3-[Hexanon-(1)]-4-hydroxy-cumarin X

a) 3 g 4-Hydroxy-cumarin, 5 g n-Butyl-malonsäure, 20 ml Tetrachloräthan und 3 ml $POCl_3$ werden 45 Min. auf 140 bis 145° erhitzt. Nach Entfernung des Tetrachloräthans durch Wasserdampfdestillation verbleibt ein Kristallkuchen, der aus Aceton umkristallisiert wird. Plättchen vom Schmp. 111°. Ausbeute 2,6 g = 54%.

$C_{15}H_{16}O_4$. Ber. C 69,22, H 6,20. Gef. C 69,43, H 6,51.

b) 3 g 4-Hydroxy-cumarin werden in 15 ml Tetrachloräthan gelöst und mit 4 g Capronsäure und 3 ml $POCl_3$ bei 120 bis 130° (45 Min.) umgesetzt. Weiterbehandlung wie unter 8 a beschrieben. Ausbeute 2,8 g = 58%. Schmp. 111°.

9. 3'-[(3)-Methyl-butyl]-4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) VII

3 g 4-Hydroxy-cumarin, gelöst in 20 ml Tetrachloräthan, werden mit 4 g (3-Methyl-butyl)-malonsäure und 3 ml $POCl_3$ $1^1/_2$ Stdn. bei 100°, dann noch 30 Min. bei 135° umgesetzt. Nach dem Erkalten wird mit 70%igem Alkohol versetzt und der anfallende Niederschlag VII abgesaugt. Aus Alkohol Stäbchen vom Schmp. 183,5 bis 184,5°. Ausbeute 1,2 g = 22%; $FeCl_3$-Reaktion violett.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 67,99, H 5,37. Gef. C 68,25, H 5,50.

10. 3-[(5)-Methyl-hexanon-(1)]-4-hydroxy-cumarin XI

Aus dem bei 9 anfallenden Filtrat wird nach Entfernung des Alkohols und Tetrachloräthans ein Produkt erhalten, das aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 93 bis 94° kristallisiert. Ausbeute 1,2 g = 24%.

$C_{16}H_{18}O_4$. Ber. C 70,05, H 6,62. Gef. C 69,95, H 6,69.

11. 3'-Allyl-4'-hydroxy-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin) VIII

Aus 2 g Allyl-malonsäure*, 1,5 g 4-Hydroxy-cumarin, gelöst in 10 ml Dioxan, und 2 ml $POCl_3$ bei 100° ($2^1/_2$ Stdn.) entsteht VIII in 40%iger Ausbeute. Die Ausfällung von VIII gelingt durch Versetzen des Reaktionsgemisches mit 70%igem Alkohol. Ausbeute 1 g. Aus Alkohol-Toluol (5 : 1) Stäbchen vom Schmp. 164,5 bis 165°. $FeCl_3$-Reaktion rotbraun.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66,66, H 3,74. Gef. C 66,78, H 3,95.

12. 3-Acetyl-4-hydroxy-cumarin XII[3, 6]

3 g 4-Hydroxy-cumarin und 4 ml Eisessig werden in 15 ml Tetrachloräthan mit 3 ml $POCl_3$ 45 Min. auf 120° erhitzt. Hierauf wird wasserdampf-

destilliert (10 Min.) und der Rückstand abgesaugt. Ausbeute 2,5 g = 66%. Aus Alkohol-Wasser Stäbchen vom Schmp. 133 bis 134°.

13. 3-[Propanon-(1)]-4-hydroxy-cumarin XIII[3, 6]

4 g 4-Hydroxy-cumarin, gelöst in 20 ml Tetrachloräthan, versetzt man mit 4 g Propionsäure und 3 ml $POCl_3$. Reaktionszeit 30 Min. bei 130°. Nach üblicher Aufarbeitung verbleiben 3,1 g = 58%. Aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 122°.

14. 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-cumarin XIV

4 g 4-Hydroxy-cumarin, gelöst in 25 ml Tetrachloräthan, werden mit 8 g Zimtsäure und 2,5 ml $POCl_3$ 45 Min. auf 135 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 75 ml Alkohol versetzt und nach kurzer Zeit das ausgefallene XIV abgesaugt. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 213°. $FeCl_3$-Reaktion in Dioxan kirschrot. Löslich beim Kochen in alkohol. NaOH. Durch 4stdg. Kochen von XIV in wäßr. Pyridin wird nach Ansäuern 4-Hydroxy-cumarin erhalten. Verd. alkohol. Natronlauge (12 Stdn. bei 100°) baut XIV bis Salicylsäure ab. Ausbeute 5 g = 46%.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 73,97, H 4,14. Gef. C 74,15, H 4,20.

Aus dem Filtrat fallen nach längerem Stehen 0.2 g *Zimtsäureester*[7] des *4-Hydroxy-cumarins* an. Aus heißem Alkohol farblose Plättchen vom Schmp. 156°.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 73,97, H 4,14. Gef. C 73,72, H 4,02.

Dieser Ester läßt sich mittels $POCl_3$ (ohne Lösungsmittel 1 Std. bei 106°) in XIV umlagern.

Die Bromierung von XIV in Chloroform bei 100° führt zu *3-[α,β-Dibrom-β-phenyl-propanon-(1)]-4-hydroxy-cumarin*. Aus 80%iger Essigsäure farblose Platten, die in der zugeschmolzenen Kapillare bei 295° schmelzen.

$C_{18}H_{12}O_4Br_2$. Ber. C 47,82, H 2,68. Gef. C 48,20, H 2,40.

15. 3,3'-Äthyliden-dihydroxy-cumarin[4] *XV*

3 g 4-Hydroxy-cumarin in 15 ml Tetrachloräthan gelöst, werden mit 3 g Milchsäure und 2 ml $POCl_3$ 30 Min. auf 130° erhitzt. Anschließend wird die Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen und der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Aus Aceton-Wasser Prismen vom Schmp. 169°. Ausbeute sehr gering.

$C_{20}H_{14}O_6$. Ber. C 68,57, H 4,03. Gef. C 68,82, H 4,15.

16. Verbindung XVI (?)

1 g 4-Hydroxy-cumarin, 10 ml Tetrachloräthan, 2 g Mandelsäure und 2 ml $POCl_3$ werden 30 Min. auf 130° erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibt ein zäher Rückstand, der nach Anreiben mit Alkohol kristallin erstarrt. Aus Tetrachloräthan-Wundbenzin Nadeln vom Schmp. 330° unter Zers. Ausbeute sehr gering.

$C_{26}H_{16}O_7$. Ber. C 70,91, H 3,66. Gef. C 71,16, H 3,49.

Die Verbindung XVI wird unter analogen Bedingungen auch aus Acetylmandelsäure-äthylester erhalten.

[7] *H. R. Eisenhauer* und *K. P. Link*, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2046 (1953).

17. 3,3'-Benzyliden-4,4'-epoxy-dicumarin[5] XVII

2 g 4-Hydroxy-cumarin und 2 g Mandelsäure werden in 30 ml Eisessig gelöst und 10 ml konz. H_2SO_4 zugefügt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, wobei sich nach 15 Min. XVII kristallin abscheidet. Aus Tetrachloräthan-Alkohol gereinigt, schmelzen die Prismen über 370° unter Zers. Ausbeute 1,8 g = 74%.

$C_{25}H_{14}O_5$. Ber. C 76,14, H 3,58. Gef. C 75,94, H 3,88.

Bei der Verwendung von Acetyl-mandelsäure bzw. Mandelsäure-methylester erfolgt die Abscheidung von XVII erst nach 45 Min. (Ausbeuten 75% bzw. 52%).

18. 2,6-(2'-Methoxy-phenyl)-4-phenyl-pyran-dicarbonsäure-(3,5) XIX

5 g Substanz XVII werden mit 25 g KOH — gelöst in 30 ml Wasser — unter Rückfluß in Lösung gebracht. Nach Verdünnen mit Wasser wird die Lösung auf pH 9 bis 10 eingestellt, mit einem Überschuß an Dimethylsulfat (10 g) versetzt, 2 Stdn. bei 20° geschüttelt, filtriert und mit HCl neutralisiert. Dabei fällt etwas unverändertes Ausgangsmaterial an. Weitere Zugabe von HCl gibt dann XIX, das nach 24 Stdn. kristallin erstarrt. Aus Methanol-Wasser Nadeln, aus Dioxan-Wasser Plättchen, Schmp. 265 bis 266°. Ausbeute 1,2 g. Löslich in Bicarbonat.

$C_{27}H_{12}O_7$. Ber. C 70,73, H 4,84. Gef. C 70,92, H 5,14.

19. 3,3'-Äthyliden-4,4'-epoxy-dicumarin[5] XVIII

4 g 4-Hydroxy-cumarin und 4 g Milchsäure in 30 ml Eisessig gelöst, werden mit 10 ml konz. H_2SO_4 versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 20 Min. erfolgt Ausscheidung farbloser Nadeln. Ausbeute 3,5 g = 72%. Aus Toluol Nadeln vom Schmp. 320 bis 325° unter Zers.

$C_{20}H_{12}O_5$. Ber. C 72,29, H 3,64. Gef. C 72,29, H 3,61.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der *J. R. Geigy A. G., Basel*, durchgeführt, wofür wir Dank sagen.

Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff*

Von

H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien, der Versuchsanstalt der Metallwerke Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol, und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Mit 11 Abbildungen

(Eingelangt am 4. April 1956)

Die Rolle von Zusätzen an Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Bor bei Siliziden der Übergangsmetalle (4 *a*- bis 6 *a*-Gruppe) wurde vorzugsweise im Gebiete von 40 At.-% Si untersucht. Die ternäre Phase mit $D\,8_8$-Struktur wird am besten durch Kohlenstoff, sodann durch Bor und in geringem Maße durch Stickstoff gebildet. Sauerstoff führt bei der 5 *a*- und 6 *a*-Gruppe nicht zur Stabilisierung.

Der Zusammenhang zwischen Stabilität und dem Abstandskriterium in den Phasen *T* 1, *T* 2 und $D\,8_8$ wird erörtert. Im Falle des Borzusatzes ändert sich auch das Gitter der *T* 1- bzw. *T* 2-Phase.

Die Verhältnisse im System Zr—Si werden unter Verwendung von Jod-Zirkonium erneut einer kritischen Untersuchung unterzogen. Daraus geht hervor, daß die im üblichen Zirkonium vorhandenen Verunreinigungen genügen, eine oder zwei intermediäre Kristallarten zu unterdrücken.

In ähnlicher Weise zeigt auch ein neuerliches Studium des Systems Ta—Si, daß bei kohlenstofffreien Legierungen die $D\,8_8$-Phase nicht gebildet wird. Ebenso tritt als tantalreichste Phase eine Kristallart auf, die der von *L. Brewer, A. W. Searcy, D. M. Templeton* und *C. H. Dauben*[1] gefundenen entspricht.

Die ungefähre isotherme Aufteilung der Phasenfelder für die Systeme: V—Nb—Si (C-haltig) und V—Ta—Si (C-haltig) wird

* Herrn Prof. Dr. *E. Schmid* zum 60. Geburtstag ergebenst zugeeignet.

[1] *L. Brewer, A. W. Searcy, D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 291 (1950).

angegeben. In V_3Si kann Vanadin durch Niob in merklichem Ausmaße, durch Tantal geringfügig ersetzt werden. Auch Ta_2Si bzw. Ta_{4-5} Si nehmen ihrerseits Vanadin auf.

V_5Si_3—Ta_5Si_3 (D 8_8) gehen lückenlos ineinander über. Nb_5Si_3 (T 1) löst bis rund 40 Mol-% V_5Si_3.

Die Untersuchung von Systemen der Metalle aus der 4 *a*-, 5 *a*- und 6 *a*-Gruppe des Periodensystems mit Silizium hatten unter anderem ergeben, daß die gelegentlich verschiedenen Befunde hinsichtlich der bestehenden Kristallarten auf Anwesenheit geringer Mengen von Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff zurückzuführen sind[2, 3, 4]. Eine Aufklärung dieser Verhältnisse ist demnach nur durch ein Studium der entsprechenden Dreistoffsysteme möglich, wie das z. B. vollständig für Mo—Si—C[3], in großen Zügen aber auch für eine Anzahl anderer Systeme bereits durchgeführt wurde[4]. Es werden in der Folge Versuche beschrieben, welche den Einfluß der oben genannten kleinen Metalloide im Gebiet der metallreichen Silizide zeigen. In diese Untersuchungen wurde auch das Bor mit einbezogen.

Verwendete Ausgangsstoffe: Die Metalle Zirkonium, Vanadin, Niob und Tantal (in kompakter Form) wurden mit besonders reinem Wasserstoff hydriert[5], im Hartmetallmörser zerkleinert und auf eine Korngröße, kleiner als 60 μ, gesiebt.

Zirkonium (Murex Ltd. Rainham, Essex, England) in Schwammform (C-Gehalt = 0,03 Gew.-%). Die Hydrierung erfolgte zwischen 250 und 450° C; wegen Selbstentzündungsgefahr wurde unter Methanol zerkleinert.

Jod-Zirkonium (Foote Mineral Comp., Philadelphia, USA) 99,7% Zr und Hf

Si	0,01%	Ca	0,01%
Al	0,01%	Cu	< 0,01%
Mg	< 0,003%	Ti	0,1%
Pb	< 0,001%	W	< 0,001%
Mn	< 0,001%	Hf	2,40%
Cr	0,001%	C	< 0,001%
Sn	< 0,001%	O_2	< 0,01%
Fe	0,1%	N_2	< 0,01%
Ni	0,01%	H_2	< 0,02%
Mo	< 0,001%		

wurde, wie oben beschrieben, hydriert (H_2 = 1,68%).

Vanadin duktil, in stückiger Form (Electro Metallurgical Comp., Div. of Union Carbide and Carbon Corp. Niagara Falls, N. Y.), mit 99,86% V; 0,1% C und 0,01% Fe. Nach Zerspanung wurde bei 1100° C hydriert.

[2] *A. G. Knapton*, Nature **175**, 730 (1955).

[3] *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

[4] *L. Brewer* und *O. Krikorian*, AEC. UCRL 2544, Univ. of California (1954).

[5] *B. Lux*, Planseeberichte **4**, 7 (1956).

Niob (H. C. Starck, Goslar) als grobes Pulver mit 98,0% Nb, etwa 0,8% Ta, etwa 0,3% Ti und etwa 0,3% Fe (Chlorierungsrückstand 1,0%, Oxydationswert 38,0) wurde bei 1300° C hydriert.

Tantal in Form eines Sinterstabes aus Tantalpulver (H. C. Starck). Der Stab wurde im Hochvak. durch Erhitzen gereinigt, sodann zerspant, paketiert und bei 1300° C hydriert. Es verbleiben dabei lediglich max. 1% Nb; 0,1% Fe und 0,04% C als Verunreinigung.

Chrompulver mit 0,04% C (Elektrolytchrom, Schmelztechnik München).

Molybdän- und *Wolframpulver* (Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol) mit rund 0,01% C.

Silizium (99,9% Si, Péchiney Paris) in Pulverform.

Bor (Degussa, Frankfurt/Main), etwa 83% B; etwa 1,8% Fe; etwa 1,3% Mg und etwa 0,3% Si. — Grade „D" Copper Boron mit 96,35% B; 0,34% C; 0,62% Fe.

Kohlenstoff (Flammruß, Aschegehalt 0,14%).

Metallsilizide mit Kohlenstoffzusatz

Aus den in entsprechenden Verhältnissen angesetzten Mischungen der Metalle bzw. Metallhydride, Silizium und Kohlenstoff wurden Preßlinge hergestellt und gesintert. Um keine weiteren Verunreinigungen einzuschleppen, bestanden hierbei die Probenunterlagen aus dem jeweils gleichen, schon vorgesinterten Material, so daß der untersuchte Preßling mit dem Molybdänschiffchen nicht in Kontakt stand[6]. Als Schutzgas diente gereinigtes Argon. In dem verwendeten Hochtemperaturofen (wasserstoffgeschütztes Wolframrohr) ist daher im eingeführten, mit gereinigtem Argon gefüllten Molybdänrohr wegen der Diffusion mit einer mit wenig Wasserstoff verdünnten Argonatmosphäre zu rechnen (Abb. 1). Auf die dadurch mögliche Bildung von Kohlenwasserstoffen und deren Einfluß auf die Stabilisierung der $D\,8_8$-Phasen wird später eingegangen.

Zr—Si—C: Wir untersuchten den Schnitt: Zr—Si (40 At.-% Si)—Kohlenstoff. Die Ansätze enthielten: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 und 10,0 At.-% Kohlenstoffzusatz; die Sinterzeit betrug bei 1600° C etwa 12 Stdn.

Die „C-freie" Probe enthält hauptsächlich die Phase mit der $D\,8_8$-Struktur sowie eine Kristallart, die nicht dem ZrSi entspricht. Nach einer Untersuchung von *C. E. Lundin, D. J. Mc Pherson* und *M. Hansen*[7] sollten in diesem Bereich neben Zr_3Si_2, Zr_4Si_3 und Zr_6Si_5 bestehen; dagegen konnten diese Phasen bei Proben, die nach dem Heißpreßverfahren hergestellt waren, nicht beobachtet werden[8]. *O. Krikorian*[9] gibt an, daß

[6] Während der Hydrierung wird kein Festkleben der Metalle auf dem Molybdänschiffchen beobachtet (keine Molybdänaufnahme durch Diffusion).

[7] *C. E. Lundin, D. J. Mc Pherson* und *M. Hansen*, Trans. Amer. Soc. Metals **45**, 901 (1953).

[8] *H. Schachner, H. Nowotny* und *R. Machenschalk*, Mh. Chem. **84**, 677 (1953).

[9] *O. Krikorian*, AEC. UCRL 2888, Thesis Univ. of California (1955).

die von *C. E. Lundin, D. J. Mc Pherson* und *M. Hansen* erwähnten Phasen jedoch wie folgt identifiziert werden konnten: $Zr_3Si_2 = D\,8_8$-Typ, also Zr_5Si_3; $Zr_4Si_3 = Zr_3Si_2$, nach *P. Pietrokowsky*[10] mit U_3Si_2 isotyp. Die Existenz von Zr_6Si_5 wird bestätigt, doch ist die Struktur noch unbekannt. Demnach scheinen zwischen den von uns festgestellten Zr_5Si_3

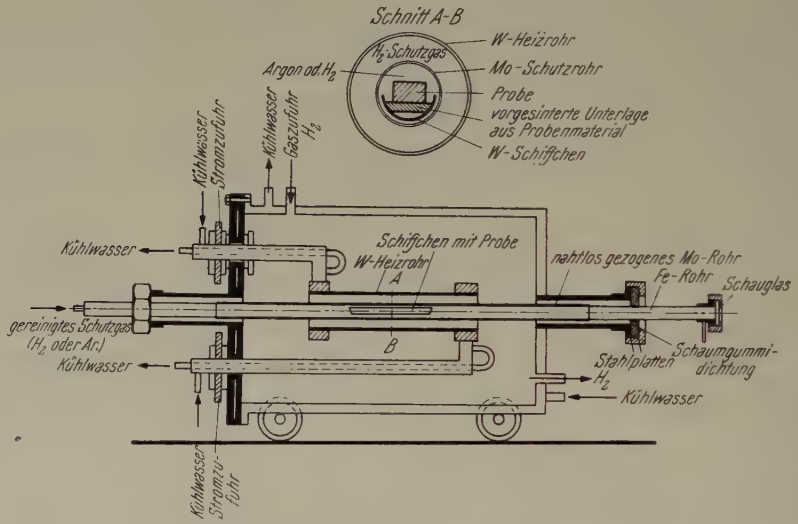


Abb. 1. Ofen für Hochtemperaturreaktionen und Probenanordnung

($D\,8_8$-Typ) und ZrSi (FeB-Typ) zwei Phasen zu liegen, die durch Anwesenheit geringer Mengen von Metalloiden offensichtlich unterdrückt werden. In dieser Weise wird z. B. von *L. Brewer* und *O. Krikorian*[4] auch das System Zr—Si—O_2 gedeutet. Genaue Angaben über die Verhältnisse beim analogen System mit Kohlenstoff finden sich aber in der genannten Arbeit nicht, obzwar bemerkt wird, daß Zr_3Si_2 und Zr_6Si_5 bei Kohlenstoffzusatz verschwinden. Da aber im Widerspruch zu dem oben erwähnten Zustandsdiagramm das Bestehen der Kristallarten Zr_4Si und Zr_4Si_3 nicht bestätigt werden konnte, war es von Interesse, die Frage der Stabilität neuerlich zu prüfen.

Es zeigt sich an den genannten Proben, daß mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die siliziumreiche Phase (U_{II} in Abb. 2) bei etwa 1,5 At.-% C verschwindet, während die Kristallart $D\,8_8$ eine geringe, aber meßbare Gitteränderung gegenüber der „kohlenstofffreien" Legierung aufweist. Bei etwa 2 At.-% C tritt bereits ZrSi auf, das dann bei 5 At.-%, eindeutig erkennbar bei 10 At.-% C, außerdem noch mit ZrC im Gleichgewicht steht. Damit ist ein Hinweis gegeben, daß sich bei dem hier verwendeten

[10] *P. Pietrokowsky*, zitiert in Anm. 9.

Zirkonium nur eine Phase zwischen Zr_5Si_3 und ZrSi einschiebt. Die beobachtete Kristallart müßte daher der siliziumreichen Phase, also dem Zr_6Si_5 (U_{II} in Abb. 2) entsprechen. Aus dem Befund für die „C-freie" Probe und diejenige mit 0,1 At.-% C-Zusatz folgt, daß die Kristallart Zr_3Si_2 bereits durch die Anwesenheit von etwa 0,3 At.-% C unterdrückt

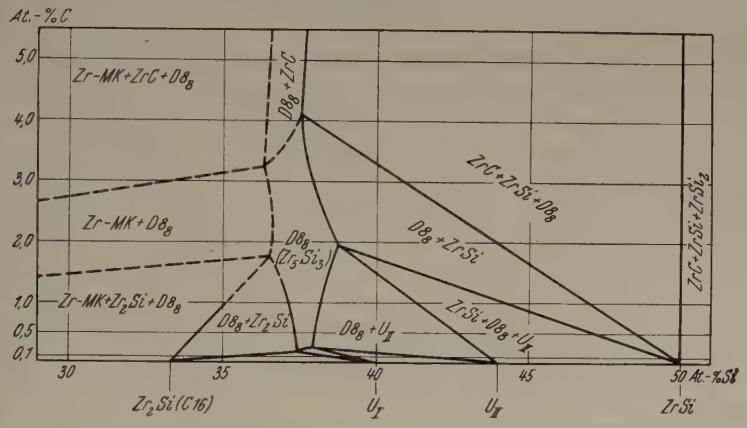


Abb. 2. Aufteilung der Phasenfelder im Mittelgebiet des Systems Zr—Si—C

wird. Eine Identifizierung der Röntgeninterferenzen nach einem U_3Si_2-Typ war im übrigen nicht möglich. Der Befund steht jedoch insofern im Gegensatz zu dem von *O. Krikorian*[9] angegebenen Aufbau des Dreistoffsystems, als dort nicht ZrSi, sondern $ZrSi_2$ mit ZrC im Gleichgewicht steht.

Für einen Teil der in diesem Gebiete zum Vergleich hergestellten Zr—Si-Zweistofflegierungen verwendeten wir auch Jod-Zirkonium. Auf dem Sinterwege (1600° C, 17 Stdn., Argon) wurden Proben, entsprechend einer Ausgangskonzentration 20; 33,3; 37,5; 40; 42,8 und 45,5 At.-% Si, gewählt. Dabei ergab sich, daß keine dieser Legierungen homogen anfiel. Bei der Zusammensetzung gemäß Zr(4)Si liegen neben den Interferenzen von Zr_2Si noch weitere Linien im Röntgenogramm vor, die sich mit der Ausgangssubstanz (Hydrid) identifizieren lassen. Dies ist so zu verstehen, daß das neben Zr_2Si freie Zirkonium beim Abkühlen der Probe neuerlich Wasserstoff aufnimmt. Tatsächlich weist der diffuse Charakter eines Teiles der Hydridlinien auf nicht völlige Gleichgewichtseinstellung hin. Für eine Annahme, wonach ein zirkoniumreiches Silizid durch Wasserstoff zerstört wird, besteht nach dem allgemeinen Verhalten derartiger Silizide wenig Grund; ein „Zr_4Si" ist daher auszuschließen. Alle übrigen Proben waren heterogen und enthielten fast immer mehr als zwei Konstituenten. So war bei Legierungen mit 33,3, 37,5 und 40,0 At.-% stets Zr_2Si zugegen. Ebenso war die $D\,8_8$-Phase

praktisch in jeder Legierung vorhanden. In der Probe mit 45,4 At.-% Si überwiegt ZrSi. Es treten jedoch nunmehr zwei neue Liniensysteme auf, welche ihre Schwerpunkte bei den Proben mit 40,0 und 42,8 At.-% Si besitzen und die — ebenso wie oben — mit U_I und U_{II} bezeichnet werden (Abb. 2); denn es besteht Übereinstimmung zwischen der siliziumreicheren Kristallart und der bereits beschriebenen, welche in den Legierungen mit gewöhnlichem Zirkonium auftrat. Das würde bedeuten, daß bei Verwendung von Jod-Zirkonium die zwischen Zr_5Si_3 ($D\,8_8$) und ZrSi[11] liegenden zwei Phasen erfaßt werden, bei mit Kohlenstoff schwach verunreinigtem Zirkonium nur die siliziumreichere von diesen beobachtet wird, während unreines Zirkonium beide Phasen unterdrückt. Die naheliegendste Deutung dieser Befunde besteht darin, daß der $D\,8_8$-Typ bei hochreinen Komponenten von Zirkonium und Silizium völlig verschwindet. Abb. 2 zeigt das Gebiet um 40 At.-% Si im System Zr—Si—C unter dieser Annahme. Bei der $D\,8_8$-Struktur vergrößert sich die c-Achse mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, während die a-Achse praktisch gleichbleibt. Damit geht eine Erhöhung der Symmetrie einher (Stabilisierung im ternären System). Unter „C-freier" Probe wird hier die Legierung der Zusammensetzung Zr(3)Si(2) ohne Zusatz verstanden, obwohl das verwendete Zirkonium bereits einen Kohlenstoffgehalt von 0,3 At.-% aufweist. Die Proben, die aus Jod-Zirkonium hergestellt wurden, eignen sich für die Gittervermessung des $D\,8_8$-Typ nicht, weil dessen Interferenzen von jenen der anderen Phasen schon sehr stark verdeckt werden. Die hier gefundenen Gitterkonstanten der $D\,8_8$-Struktur liegen im Bereich von:

„C-freie" Proben	C-haltige Proben
$a = 7{,}89_8\ k\,X \cdot E$	$a = 7{,}89_3\ k\,X \cdot E$
$c = 5{,}54_8\ k\,X \cdot E$	$c = 5{,}56_8\ k\,X \cdot E$
$c/a = 0{,}702_5$	$c/a = 0\ 705_5$

Nb—Si—C: Proben der Zusammensetzung Nb(4)Si ohne Kohlenstoffzusatz ergaben nach Sinterung in Wasserstoffatmosphäre abermals keinen Hinweis auf das Bestehen einer Phase der Zusammensetzung „Nb_4Si"[2]. Man findet im Gegenteil wieder Nb_5Si_3 (T 2-Struktur) neben Niob-Hydrid mit $a_w = 3{,}46\ k\,X \cdot E$, das bei der Abkühlung aus dem nicht abreagierten Niobmetall entsteht. Legierungen dieser Zusammen-

[11] Die Untersuchung einiger Ti—Si-Proben (Titanschwamm Osaka Titanium, Co. Ltd. Amagasaki, Japan, mit 0,054% Fe; 0,034% Si; 0,004% C; 0,03% N_2; 0,55% Al und Spuren Mg) im Mittelgebiet ergab das Bestehen einer Phase in der Nähe der Zusammensetzung TiSi, wie sie schon von *M. Hansen, H. D. Kessler* und *D. J. Mc Pherson* [Trans. Amer. Soc. Metals **44**, 518 (1951)] vermutet wurde. Es konnte dabei festgestellt werden, daß die Struktur von „TiSi" derjenigen von ZrSi sehr ähnlich, wenn nicht überhaupt isotyp ist.

setzung sowie einer solchen, die Nb(2)Si entspricht, wurden mit 5,0, 10,0 und 20,0 At.-% C versetzt und unter Argon geschmolzen. Die Probe Nb(4)Si mit 5 At.-% C untersuchten wir auch im gesinterten Zustand (Wasserstoffatmosphäre, 1800° C, 2 Stdn.). In dieser Legierung läßt sich neben der *T* 2-Phase[12] und Niob-Hydrid eine Kristallart nachweisen, die nicht durch ein einfaches Karbid (Nb_2C oder NbC) gedeutet werden kann. Dieselbe Phase tritt auch in den geschmolzenen Proben mit 5 und 10 At.-% C auf; hier ist bereits Nb_2C erkennbar. Der *T* 2-Typ tritt zurück zugunsten der *D* 8_8-Phase. Bei 20 At.-% C liegt in der Hauptsache die *D* 8_8-Phase sowie Nb_2C vor. Im Falle des Kohlenstoffzusatzes bei Nb(2)Si finden wir bei 5 At.-% C neben Niobmetall den *D* 8_8-Typ, bei 20 At.-% diese Phase und NbC. Dabei zeigt sich, daß mit steigendem Kohlenstoffgehalt die *c*-Achse des *D* 8_8-Typs von 5,23 auf 5,27 *k X* · *E* anwächst, während die *a*-Achse ziemlich konstant bleibt. Diese eigenartige Änderung der Elementarzelle wurde auch bei Mo—Si—C und, wie oben gezeigt, bei Zr—Si—C angetroffen. Von der unbekannten Phase abgesehen, stimmen die Befunde mit denjenigen von *L. Brewer* und *O. Krikorian*[4] überein. Das *D* 8_8-Feld reicht demnach nicht bis zum Randsystem: Nb—Si.

Ta—Si—C: In dem von uns untersuchten Schnitt Ta(3)Si(2)—C (1600° C, 12 Stdn., Argon) besteht die „C-freie" Probe praktisch nur aus Ta_5Si_3 (*T* 2); in der Probe mit 0,1 At.-% C ist der *D* 8_8-Typ noch nicht nachweisbar: erst von 0,5 At.-% bis 10 At.-% C ist diese ternäre Phase immer deutlicher im Röntgenogramm zu sehen. Bei 5 At.-% C ist die Menge von *T* 2 bereits äußerst gering. Kohlenstoffreichere Proben zeigen in diesem Gebiet neben der ternären Phase bereits TaC. In diesem Falle wird der *D* 8_8-Typ also keinesfalls ganz leicht stabilisiert; es müssen vielmehr vergleichsweise erhebliche Mengen an Kohlenstoff eingebaut sein.

Es ist überraschend zu beobachten, daß derartige Carbosilizide durch Übertragung des Kohlenstoffs von anderen Carbosiliziden (Mo—Si—C) in einer Wasserstoffatmosphäre (bei 1700° C) auf dem Wege der Kohlenwasserstoffbildung entstehen können[13]. Dabei geht z. B. die ternäre Mo—Si—C-Phase selbst teilweise in die *T* 1-Phase über

[12] Die C-freien und C-haltigen Legierungen unterscheiden sich geringfügig im Achsenverhältnis der *T* 2-Phase (*c*/*a* nimmt mit C-Zusatz zu).

[13] Die Übertragung von Kohlenstoff auf C-freie Tantalproben läßt sich unmittelbar durch Versuche in Wasserstoffatmosphäre zeigen. Der Kohlenstoff wird nämlich aus einer Mo—Si—C-Probe in die Tantalsilizidprobe übergeführt, obwohl die Proben einige Zentimeter voneinander entfernt liegen. In Übereinstimmung damit steht der Befund, daß bei tiefer Temperatur (1400°) wegen der geringeren Spaltung von Methan mehr Kohlenstoff übertragen werden kann — also sogar TaC-Bildung auftritt — als bei hoher Temperatur (1900° C).

(siehe weiter unten). Eine solche Übertragung tritt jedoch im Falle des Systems Ta—Si—C bei Sinterung in Argonatmosphäre nicht auf. Das bedeutet, daß in der Apparatur nur wenig Wasserstoff vorhanden sein kann.

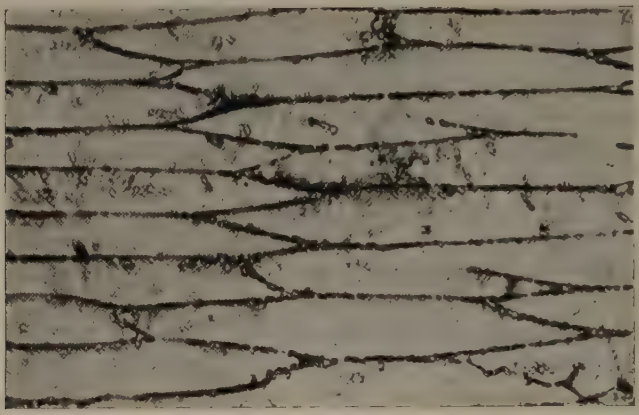


Abb. 3. Gefüge von Ta_2Si. ×600

Bei den Tantal- und Niobphasen mit T 2-Struktur findet man bei schwankenden C-Gehalten Gitteränderungen, die auf einen schmalen homogenen Bereich hinweisen. Es sei noch bemerkt, daß mit einem

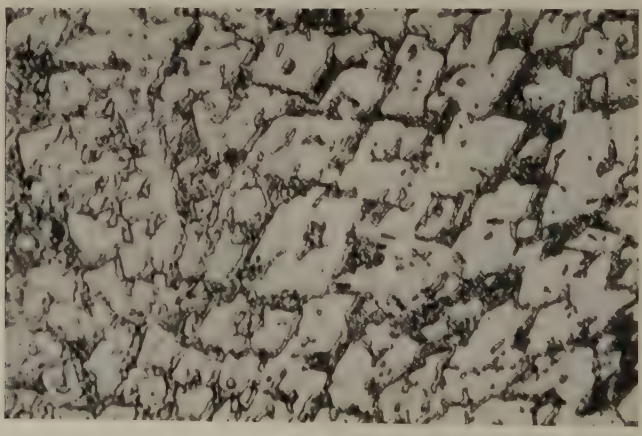


Abb. 4. Gefüge von Ta(3)Si. ×600

Parameter von 0,160 für die Lage 16 (l) ähnlich wie bei $NbGe_{0,54 \pm 0,06}$ und β-$TaGe_{0,5}$ (vgl. *H. Nowotny, A. W. Searcy* und *J. F. Orr*, J. Physic. Chem., im Druck) eine noch bessere Übereinstimmung bei der Intensitätsberechnung erzielt wird.

Ferner wurde noch das Verhalten einiger metallreicherer Proben untersucht. Das Röntgenogramm einer gesinterten Legierung (5 Stdn., 1600° C) der Ausgangszusammensetzung Ta(4)Si + 10 At.-% C läßt folgende

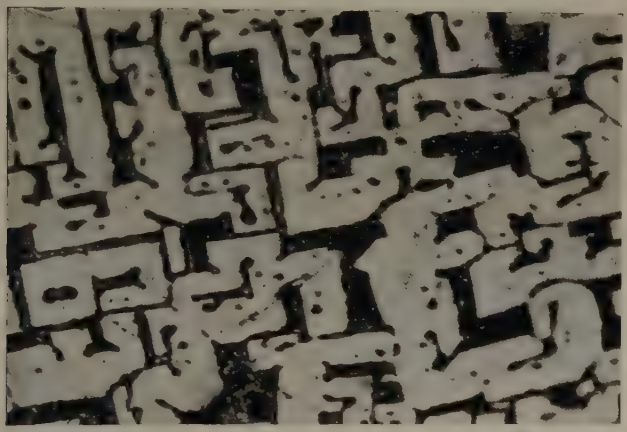


Abb. 5. Gefüge von Ta(4)Si. ×600

Kristallarten erkennen: Ta_2Si + *T* 2-Phase + Ta_2C. Das Tantal reagierte hier nicht vollständig ab. Auffallend ist jedoch, daß die *T* 2-Phase statt der *D* 8_8-Struktur auftritt. Demnach sind bei 1600° C die Phasen

Abb. 6. Gefüge von Ta(5)Si. ×600

T 2 + Ta_2C und nicht Ta_2Si + *D* 8_8 im Gleichgewicht. Proben von Ta mit 6,1 At.-% Si, Ta(5)Si und Ta(2)Si (in Argon vorgesintertes Material) wurden jeweils mit 10, 20 und 30 At.-% C-Zusatz vermischt und im Lichtbogen niedergeschmolzen. Nach dem röntgenographischen Befund

bestehen in diesem Gebiete die Phasen Ta—MK, Ta_2C, TaC, $Ta_{4-5}Si$, Ta_2Si sowie die $D\,8_8$-Phase. Die jeweils auftretenden Phasenfelder stimmen hier mit den von *L. Brewer* und *O. Krikorian*[4] angegebenen überein. Es ist zu berücksichtigen, daß der Einbau von Kohlenstoff von einer Verdrängung des Siliziums begleitet wird, beispielsweise nach der Reaktion:

$$Ta_2Si + C \rightarrow TaC + Ta_5Si_3\ (D\,8_8) + Si.$$

Tantalsilizidproben mit Gehalten von 6,1; 16,7; 20,0 und 25,0 At.-% Si ergaben nach dem Schmelzen der vorgesinterten Proben im Lichtbogen

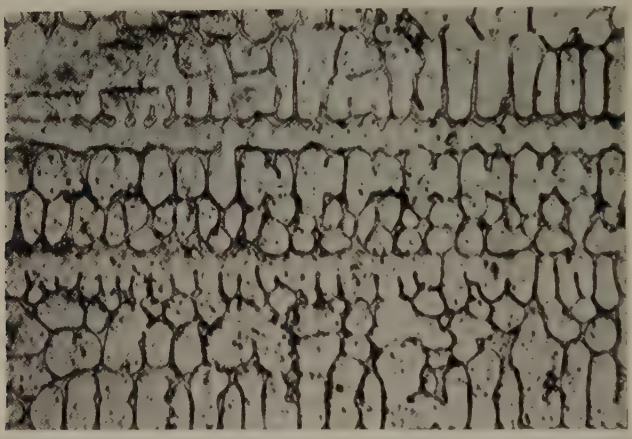


Abb. 7. Gefüge eines Tantal-MK mit 6,1 At.-% Si. ×600

(Argon) eine Phase, welche nicht mit der früher beschriebenen hexagonalen Kristallart, sondern mit der von *L. Brewer, A. W. Searcy, D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*[1] angegebenen übereinstimmt. Die noch offene Frage betrifft in erster Linie die Zusammensetzung dieser Phase. Röntgenogramm wie Schliffbilder an derartigen Legierungen sprechen für einen Siliziumgehalt größer als 20 At.-%. Eine Probe der Ausgangszusammensetzung Ta(3)Si enthält etwas Ta_2Si, das Gefüge ist eindeutig heterogen (Abb. 4). Eine Probe gemäß Ta(4)Si zeigt im Gefüge weitgehende Homogenität (Abb. 5, Schliffbild senkrecht zur Kristallisationsrichtung). In einer Legierung entsprechend Ta(5)Si sieht man bereits Ta bzw. Ta-MK sowohl im Röntgenogramm als auch im Schliffbild (Abb. 6).

Es sei bemerkt, daß die früher gefundene $Ta_{4.5}Si$-Phase[14] strukturchemisch mit Ta_2C nahe verwandt ist. Demnach dürfte die DO_{19}-Struktur ebenfalls eine durch Kohlenstoff stabilisierte Kristallart sein. Das

[14] *H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **84**, 1 (1953).

vermutete Eutektikum zwischen Ta_2Si und $Ta_{4-5}Si$ wird durch die Gefügebildung bestätigt. Abb. 6 spricht ferner für das Bestehen eines Eutektikums zwischen Ta-MK (primäre Dendriten) und $Ta_{4-5}Si$, wie seinerzeit angenommen. Normal gesinterte Proben mit 6,1; 14,2; 16,7; 20,0; 25,0 und 28,5 At.-% Si ohne Kohlenstoffzusatz in Wasserstoffatmosphäre waren nach 4 Stdn. bei 1800° C noch nicht im Gleichgewicht und ließen stets neben Ta_2Si noch Tantal-Hydrid und nur schwach $Ta_{4-5}Si$ erkennen.

Cr—Si—C: Bei der Herstellung derartiger Proben trat wegen der langen Sinterzeit von 40 Stdn. bei 1350° C in Argon ein merklicher Verlust an Silizium auf, so daß die ursprüngliche Zusammensetzung von Cr(3)Si(2) nach der Chromseite zu verschoben war. Man findet daher in den Röntgenogrammen neben der *T* 1-Phase Cr_3Si. Bis etwa 0,5 At.-% C tritt die *T* 1-Phase auf, bei höheren Gehalten an Kohlenstoff schließt sich ein Gebiet an, indem neben *T* 1 in zunehmendem Maße die *D* 8_8-Struktur vorliegt. Ab 2,0 At.-% C vermindert sich der Anteil der *T* 1-Phase stark. Die Gitterkonstantenänderung in der *T* 1- bzw. *D* 8_8-Phase ist nicht ausgeprägt. Bis 10 At.-% C tritt bei den genannten Proben keine andere Phase, also kein Chromkarbid in Erscheinung. Es besteht somit kein Zweifel mehr, daß die *D* 8_8-Phase in diesem System als ternäre Kristallart anzusehen ist, wie schon vermutet wurde[15].

W—Si—C: Sinterproben (12 Stdn. bei 1600° C in Argon) zeigen auf Grund von Pulveraufnahmen als Hauptbestandteil bis 5 At.-% C stets die *T* 1-Phase, bei 10 At.-% C ist daneben bereits WC stabil. Es muß aber bemerkt werden, daß auch Wolfram bzw. W-MK in wechselnder Menge und W_2C nachweisbar sind. Nach dem Schmelzen zeigt die Probe mit 2 At.-% C einen geringeren Anteil an W-MK, während die Legierung mit 10 At.-% C neben der *T* 1-Phase eine nunmehr größere Menge an W_2C erkennen läßt. Ein weiterer Bestandteil könnte WSi_2 sein. Die Untersuchung von heiß gepreßten Proben ohne bzw. mit 2 At.-% C führt sowohl im Herstellungszustand wie auch nach dem Aufschmelzen zu demselben Befund, das heißt, es ließ sich bei den nach dem oben angegebenen Verfahren gewonnenen Legierungen die *D* 8_8-Phase nicht nachweisen. Wie später noch gezeigt wird, kommt es zur Bildung dieser W—Si—C-Phase (*D* 8_8) nur dann, wenn genügend große Mengen an Kohlenstoff eingebaut werden.

Zur Aufklärung der Stabilität der verschiedenen M_5Si_3-Phase untereinander dienten Untersuchungen über Mischreihen, wobei die Ausgangskomponenten bezüglich Metall und Struktur jeweils ungleich waren.

Ta_5Si_3(C), (D 8_8-Struktur) — Mo_5Si_3 (T 1-Phase): Proben, die neben Mo_5Si_3 (*T* 1) und Ta_5Si_3 (C) mit *D* 8_8-Struktur noch TaC enthalten,

[15] *E. Parthé, H. Schachner* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **86**, 182 (1955).

weisen nach einer Sinterzeit von 14 Stdn. bei 1400° C in Wasserstoffatmosphäre noch keine Anzeichen einer Mischkristallbildung auf; es kann lediglich ein schlechteres Streuvermögen der Ausgangsstoffe beobachtet werden. Hingegen führt eine Sinterung von 8 Stdn. bei 1900° C zu einer beiderseitigen MK-Bildung, wie Abb. 8 zeigt. Trotz Zusatz von Kohlenstoff wird hier die Mo_5Si_3-Phase ($D\,8_8$) nicht gebildet.

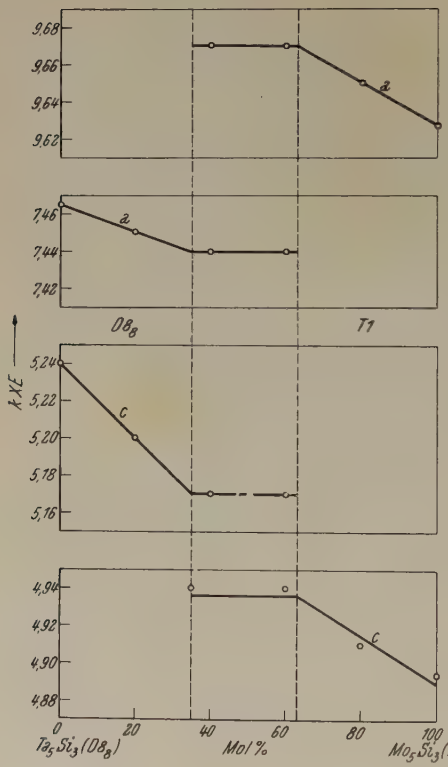


Abb. 8. Verlauf der Gitterkonstanten in der Mischreihe Ta_5Si_3 ($D\,8_8$)—Mo_5Si_3 ($T\,1$) bei 1800° C

Ta_5Si_3 ($T\,2$-Phase)—Mo_5Si_3 ($D\,8_8$-Struktur): Bei Ansätzen von Mo_5Si_3 + 15 At.-% C ($D\,8_8$) und Ta_5Si_3 ($T\,2$) erhält man nach Sinterung bei 1900° C in Wasserstoff ein zunächst unerwartetes Ergebnis: Es entsteht einerseits Ta_5Si_3 mit $D\,8_8$-Struktur und anderseits Mo_5Si_3 als $T\,1$-Phase und $D\,8_8$. Der Kohlenstoff wird offenbar von Ta_5Si_3 sehr begierig aufgenommen und sogar der Mo—Si—C-Phase ($D\,8_8$) entzogen. Als Kohlenstoffüberträger kommen im wesentlichen wieder Kohlenwasserstoffe in Frage.

Beim Ansatz von 20 Mol-% Mo_5Si_3 ($D\,8_8$) und 80 Mol-% Ta_5Si_3 ($T\,2$) ergibt sich ein $(Ta, Mo)_5Si_3$-Mischkristall ($D\,8_8$) mit denselben Gitterkonstanten wie in der vorangegangenen Reihe. Dasselbe gilt für 40 Mol-% Mo_5Si_3 (C) ($D\,8_8$), wobei auch noch TaC neben dem $(Mo, Ta)_5Si_3$ (T 1-Typ) beobachtet wird. Ebenso stimmt die Probe mit 60 Mol-% Mo_5Si_3 ($D\,8_8$) mit der oben genannten Reihe überein, dagegen führt die 80 Mol-% enthaltende Probe zu einer T 1-Phase mit abweichenden Gitterkonstanten.

Eine analoge Mischreihe bei 1400° C zeigt ebenso eine Entkohlung der Mo—Si—C-Phase, was zur Bildung von $(Mo, Ta)_5Si_3$ ($T\,1$) bei gleichzeitigem Auftreten von sehr viel TaC Anlaß gibt, während die $(Ta, Mo)_5Si_3$-Phase mit $D\,8_8$-Struktur schwächer in Erscheinung tritt.

Metallsilizide mit Stickstoffzusatz

Zr—Si—N_2: Auch hier wurde der Schnitt: Zr(3)Si(2)—Stickstoff untersucht. Der Stickstoff wurde in Form von ZrN eingebracht (Sinterung in gereinigtem Argon, 13 Stdn. bei 1600° C). Bei Proben mit geringen Stickstoffgehalten findet man neben der Hauptmenge der $D\,8_8$-Phase eine geringe Menge der Kristallart U_I, ganz ähnlich wie im System Zr—Si—C. Mit zunehmendem Stickstoffgehalt verringert sich der Anteil an diesen beiden Phasen. Bis zu einem Zusatz von 5 At.-% N_2 bleibt die $D\,8_8$-Struktur stabil. Ihre Gitterkonstanten ändern sich geringfügig, und zwar ganz ähnlich wie in der bei Kohlenstoff beschriebenen Weise. Bei Sinterproben mit 10 At.-% N_2 finden wir neben der $D\,8_8$-Phase bereits ZrSi und ZrN.

Im Ammoniakstrom bei 1400° C bzw. 1800° C länger als 10 Stdn. behandelte Zr_5Si_3-Proben lassen als Hauptbestandteil die Bildung von ZrN erkennen. Das in Frage stehende Gebiet des isothermen Schnittes im Zustandsdiagramm: Zr—Si—N_2 gleicht daher demjenigen von Zr—Si—C völlig.

V—Si—N_2: Eine Sinterprobe aus Vanadinhydrid, Silizium und Si_3N_4 gemäß V(5)Si(3) + 10 At.-% N_2 ergab nach Sinterung (14 Stdn. bei weniger als 1400° C in H_2-Atmosphäre) etwas Si_3N_4 sowie als Hauptmenge VN. Die Bildung von Vanadinsilizid fehlt unter diesen Bedingungen vollständig. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß bei diesen Versuchen mit Nitridzusatz insbesondere bei Si_3N_4 mit einer H_2—N_2-Atmosphäre zu rechnen ist. Tatsächlich wird auch eine Gasentwicklung beobachtet.

Geht man von V_5Si_3 (*T* 1) aus und behandelt dieses 14 Stdn. in strömendem Ammoniak (1400° C), so erhält man in der Hauptsache wieder VN und interessanterweise zwar wenig, aber eindeutig V_5Si_3 mit $D\,8_8$-Struktur.

Nb—Si—N_2: Zur selben Feststellung gelangt man auch in diesem System; bei 1400° C (14 Stdn.) in Ammoniak behandelte Nb_5Si_3 (*T* 2)-Proben gehen in Nb_5Si_3 mit $D\,8_8$-Struktur und NbN ($a_2 = 4{,}40\ k\,X \cdot E$) über. Die Gitteränderung der $D\,8_8$-Phase ist wiederum in der *c*-Achse beträchtlich (von 5,24 auf etwa 5,28), während die *a*-Achse fast konstant bleibt. Das oben angegebene NbN mit NaCl-Struktur sollte nach neuen Untersuchungen von *N. Schönberg*[16] einem $NbN_{0.9}0_{0.1}$ entsprechen, da, wie der Autor angibt, es nicht möglich ist, diese Phase sauerstofffrei herzustellen[17]. Es zeigt sich aber, daß bei einer Temperatur von 1800° C dieses Niobnitrid allein entsteht, das dann nicht nur viel schärfere Inter-

[16] *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. 8, 208 (1954).

[17] Die Anwesenheit geringer Wasserdampfmengen im NH_3 ist nicht ausgeschlossen.

ferenzen aufweist, sondern vor allem auch mit einer merklich größeren Gitterkonstanten von $a_w = 4{,}43_5\ k\ X \cdot E$ auftritt. Wir sind der Ansicht, daß es sich hierbei um ein ziemlich reines Nitrid handelt.

Ta—Si—N_2: Bei dieser Versuchsreihe wurden als Ausgangsstoffe Tantalhydrid, Silizium und TaN verwendet (13 Stdn. bei 1600° C in gereinigter Argonatmosphäre). Bei den Ansätzen bis 5 At.-% N_2 ist der wesentliche Konstituent stets die *T* 2-Phase. In geringer Menge tritt ferner $TaSi_2$ auf. Die Proben, entsprechend einem Ansatz von 10 At.-% N_2, analysiert zu 3 At.-% N_2[18], enthalten sowohl im gesinterten als auch im geschmolzenen Zustand $TaSi_2$, etwas Ta_5Si_3 (*T* 2)-Phase, geringe Mengen an *D* 8_8-Phase und vermutlich etwas Si_3N_4. Einige weitere Linien des Röntgenogramms sind offensichtlich Tantalnitriden zuzuordnen, doch läßt sich TaN selbst nur in sehr geringer Menge nachweisen. Stellt man derartige Legierungen aus Tantal, Silizium und Si_3N_4 her (10 Stdn. bei 1600° C, Wasserstoffatmosphäre), so zeigen sie gemäß dem Schnitt Ta_5Si_3—N_2 neben der *T* 2-Phase auch die *D* 8_8-Kristallart. Bei einem Ansatz von 20 At.-% N_2 verbleibt in der so hergestellten Probe ein (analysierter) Stickstoffgehalt von 5 At.-%. Gelegentlich findet man bei solchen Proben auch $TaSi_2$. Sofern sich die *D* 8_8-Phase nicht bildet, findet man zwar kein Si_3N_4 mehr, aber eine andere, nicht näher identifizierbare Phase, die wiederum einem Tantalnitrid entsprechen sollte. Zweifellos sind die unterschiedlichen Befunde auf das teilweise Abdissoziieren von Stickstoff zurückzuführen, wie auch die Analysen beweisen. Eine tantalreiche Probe gemäß dem Schnitte: Ta(4)Si—N_2 weist nach Sinterung bei 1400° C (14 Stdn. in Wasserstoffatmosphäre) als Hauptkomponente TaN auf. Eine weitere unbekannte Kristallart ist wieder einem Tantalnitrid zuzuschreiben, doch findet man hier außerdem die *D* 8_8-Struktur mit veränderten Gitterparametern.

Mit Ammoniak ergibt eine Ta_5Si_3-Probe bei 1400° C analog dem Niob eine *D* 8_8-Phase mit einem ebenfalls höheren c/a-Wert, neben *T* 2 und einem Ta(N, O) mit NaCl-Struktur ($a_w = 4{,}42\ k\ X \cdot E$). Nach *N. Schönberg*[19] soll allerdings diese Phase ein reines „TaO" sein. Bei 1800° C liegt dann nur mehr diese Phase mit $a_w = 4{,}43\ k\ X \cdot E$ vor. Auffallend sind hier die sehr scharfen Interferenzen derselben, die auf eine beträchtliche Stabilität dieser Phase schließen lassen.

Cr—Si—N_2: Ausgangsstoffe für den Schnitt: Cr_5Si_3—N_2 waren Chrom, Silizium und Si_3N_4; gesintert wurde in Wasserstoffatmosphäre

[18] Die Stickstoffanalysen wurden nach der von *M. K. Disen* und *G. F. Hüttig* abgeänderten *Kjehldahl*-Methode durchgeführt. (Planseeberichte 4, 1956, im Druck). Herrn Dipl.-Ing. *H. Wörl*, Inst. f. anorg. u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule Graz, danken wir für die Durchführung der Analysen.

[19] *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. 8, 240 (1954).

12 Stdn. bei 1400° C. Als Ergebnis zeigt sich die Bildung der T 1-Phase bis zu einem Ansatz von 10 At.-% N_2. Der stickstoffreichste Ansatz (20 At.-% N_2) führte dagegen vorzugsweise zur Bildung von Cr_3Si. Die Analyse ergibt einen maximalen Stickstoffgehalt von nur wenigen Zehntel At.-% N_2 in Übereinstimmung mit der starken Gasentwicklung bei der Sinterung der Metallsilizide aus der 6 a-Gruppe. Die Ammoniakbehandlung einer T 1-Phase ließ keinerlei Schlüsse zu, da der in NH_3 in geringen Mengen vorhandene Wasserdampf zur Bildung von Cr_2O_3 führt. Vergleichsweise nimmt die Stabilität der Nitride nach der 6 a-Gruppe hin mehr ab als die der Oxyde.

Mo—Si—N_2: In gleicher Weise hergestellte Proben (Schnitt: Mo_5Si_3—N_2), die 9 Stdn. bei 1700° C in Wasserstoffatmosphäre gesintert wurden, enthalten bis zu Ansätzen von 20 At.-% N_2 stets die T 1-Phase. Der Stickstoff entweicht hier offensichtlich gemäß der Gleichung:

$$5\,Mo + 3^1/_2\,Si + {}^1/_2\,Si_3N_4 = Mo_5Si_3\ (T\,1) + N_2.$$

Es liegt weder eine Parameter- noch Intensitätsänderung im Mo_5Si_3 vor. Der analysierte Stickstoffgehalt liegt im Falle des stickstoffreichsten Ansatzes bei rund 0,5 At.-%.

Mit Ammoniak bei 1400° C (14 Stdn.) geht Mo_5Si_3 (T 1) in Mo und Mo_3Si über. Dagegen bleibt die T 1-Phase bei 1800° C vollkommen erhalten. Die bei 1400° beobachtete Vergasung von Silizium könnte leicht durch eine SiO-Bildung (Wasserdampf im NH_3) erklärt werden. doch wäre aber auch eine Vergasung als SiN denkbar. $MoSi_2$ mit NH_3 behandelt, ergibt ebenfalls eine Konzentrationsverschiebung. Es bildet sich die T 1-Phase.

W—Si—N_2: Ähnlich wie im Falle des Cr—Si—N_2 beobachtet man eine Verschiebung gegen die Metallseite. Man findet an solchen Proben (10 Stdn. bei 1700° C, Wasserstoffatmosphäre) durchwegs die T 1-Struktur, jedoch in wechselnder Menge Wolfram bzw. W-MK.

Auch Heißpreßlinge mit 2 At.-% N_2 im Ausgangszustand bzw. geschmolzen ergeben dasselbe Bild.

In der gesamten 6 a-Gruppe wird die $D\,8_8$-Phase bei den gewählten Bedingungen durch Stickstoff nicht stabilisiert. Durch Ammoniakbehandlung von W_5Si_3 (T 1)-Proben vergast Silizium wieder teilweise (1400° C) oder vollkommen (1800° C).

Bei sämtlichen so hergestellten Proben (Verwendung von Si_3N_4) muß man mit Verlusten an Silizium und Stickstoff rechnen.

Metallsilizide mit Sauerstoffzusatz

Ta—Si—O_2: Im gleichen Schnitt wie oben wurden Legierungen (Ausgangsmaterial: Tantal-Hydrid, Silizium und Quarzmehl) mit steigendem Sauerstoffgehalt durch Sinterung bei 1700° C während 7 Stdn. in

Tabelle 1. Auswertung einer Molybdän-Silizid-Phase Mo_5Si_3 (0,1 At.-%, O_2-Zusatz) T 1-Struktur; Cr—K_α-Strahlung

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{beob.}$	$I_{gesch.}$
(100)	14,08	—	—
(001)	54,25	—	—
(200)	56,3	—	—
(101)	68,3	—	—
(220)	112,5	—	—
(211)	124,7	126,1	m
(310)	140,8	142,8	m
(301)	180,7	—	—
(002)	217,1	220,4	ms
(400)	225	227,7	s
(112)	245,2	241,0	mst
(321)	247	244,0	s
(330)	253	254,5	ss
(202)	273,4	274,6	mst
(420)	282	284,0	st
(411)	293	294,2	sst
(222)	329,6	330,0	st
(312)	357,9	—	—
(510)	366	—	—
(402)	442	—	—
(440)	450	—	—
(501) } (431) }	459	—	—
(521)	462	465,0	s
(332)	470	—	—
(530)	478	—	—
(422)	499	—	—
(103)	503	—	—
(600)	506	—	—
(213)	559	—	—
(620)	562	564,4	s, d
(611)	574	—	—
(512)	583	583,4	ms, d
(303)	615,5	—	—
(541)	630,0	632,0	s—m
(323)	672	671,8	mst, d
(442)	667	—	—
(631)	687	689,5	ms
(532)	695	697,9	ms
(710) } (550) }	704	703,4	ms
(602)	723 }	728,5	ssst, d
(413)	728 }		
(640)	731	—	—
(701)	743	—	—
(622)	779	—	—

(Fortsetzung der Tabelle 1)

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{beob.}$	$I_{gesch.}$
(721)	799	802,3	s
(730)	815	—	—
(503) } (433) }	841	—	—
(004)	868	869,2	st, d
(114)	896		
(523)	897	898,3	m, d
(800)	900		
(651)	912	—	—
(712) }	921		
(552) }		921,2	mst, d
(204)	924		
(642)	948	948,6	sst, d
(820)	956	958,2	sst, d
(811)	968	969,2	ms, d

Die Gitterkonstanten ergeben sich daraus zu: $a = 9{,}62_8\ kX \cdot E$, $c = 4{,}90_5\ kX \cdot E$.

einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. In der Probe mit 0,1 At.-% O_2 gemäß Ansatz findet sich neben der *T* 2-Phase (Hauptbestandteil) noch in geringer Menge die *D* 8_8-Struktur vor. Bei höheren Sauerstoffgehalten (im Ansatz) tritt neben *T* 2 noch Ta_2Si auf. Dieses Ergebnis — Konzentrationsverschiebung — hängt zweifellos mit der Bildung von SiO zusammen. Infolge dieser Sauerstoffreinigung der Metallsilizide kann nicht entschieden werden, ob Sauerstoff den *D* 8_8-Typ stabilisiert. Ein Ansatz: Ta(4)Si + At.-% O_2 zeigt nach Sinterung Ta_2Si, *T* 2-Phase und Tantal-Hydrid (siehe weiter oben). Die Sinterdauer von 5 Stdn. bei 1600° C genügt hier zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes offensichtlich noch nicht.

V—Si—O₂: In einer analogen Probe: V(5)Si(3) + 10 At.-% O_2 läßt sich immer die Bildung der *T* 1-Phase nachweisen.

Cr—Si—O₂: Derselbe Befund wie beim System: Cr—Si—N_2 wird auch hier beobachtet. Legierungen aus Chrom, Silizium und SiO_2 (7 Stdn. bei 1450° C in Wasserstoffatmosphäre) enthalten die *T* 1-Phase, bei höherem Sauerstoffzusatz tritt mehr Cr_3Si auf. Die Gitterkonstanten der *T* 1-Phase sind unverändert, ebenso die von Cr_3Si. Eine Probe mit 20 At.-% O_2 weist auf nicht völlig reagiertes SiO_2 hin.

Mo—Si—O₂: Ganz analog tritt neben der *T* 1-Phase bei hohen Sauerstoffzusätzen noch Mo_3Si auf. Die *T* 1-Phase mit einem geringfügigen, aber beobachtbaren Homogenitätsbereich ist in dieser Reihe besonders gut ausgeprägt, weshalb eine vollständige Auswertung angegeben wird. Die Gitterkonstanten sind gegenüber den früher mitgeteilten genauer[15] (Tabelle 1).

W—Si—O_2: Sinterproben (6 Stdn. bei 1700° C in Wasserstoffatmosphäre) zeigen nach röntgenographischer Untersuchung die *T* 1-Phase sowie in wechselnder Menge die Wolfram-Phase. Die Erklärung für die Konzentrationsverschiebung liegt wieder in der SiO-Abdampfung. Analoge Befunde ergeben heißgepreßte wie auch geschmolzene W_5Si_3-Proben mit 2 At.-% O_2-Zusatz.

Metallsilizide mit Borzusatz

Um einen ersten Einblick zu bekommen, wie sich ein Zusatz von Bor auf die hochschmelzenden Silizide auswirkt, wurden Legierungen aus Metall, Silizium und technischem Bor der Zusammensetzung M(5)Si(3) + 5 At.-% „Bor" durch Sintern in Argonatmosphäre hergestellt. Diese Proben wurden nachträglich im Lichtbogen geschmolzen. Es zeigt sich, daß Bor in die M_5Si_3-Phasen homogen aufgenommen werden kann (Tabelle 2). Bei Vanadin und Tantal wurden auch Ansätze mit dem reineren Bor gemacht, die zu demselben Ergebnis führten. Es zeigt sich, daß auch Bor die *D* 8_8-Phase stabilisiert und im Gegensatz zu den anderen Stabilisatoren auch von den Phasen *T* 1 und *T* 2 aufgenommen wird.

Tabelle 2. Metallsilizide M_5Si_3 mit Zusatz von 5 At.-% techn. Bor nach dem Schmelzen

Phase	Struktur	Gefundene Gitterkonstanten	Gitterkonstanten der Reinsilizide
Zr_5Si_3(B)	*D* 8_8	$a = 7{,}92$ $c = 5{,}56$	$a = 7{,}89_8$ $c = 5{,}55$
V_5Si_3(B)	*D* 8_8	$a = 7{,}18$ $c = 4{,}89$	$a = 7{,}12_1$ $c = 4{,}83_2$
Nb_5Si_3(B)	*D* 8_8	$a = 7{,}54$ $c = 5{,}25$	$a = 7{,}52_1$ $c = 5{,}23_8$
$Nb_5(Si, B)_3$	+ *T* 2 (wenig)	$a = 6{,}46$ $c = 11{,}75$	$a = 6{,}77_7$ $c = 11{,}86_0$
Ta_5Si_3(B)	*D* 8_8	$a = 7{,}47$ $c = 5{,}23$	$a = 7{,}45_9$ $c = 5{,}21_5$
$Ta_5(Si, B)_3$	+ *T* 2 (wenig)	$a = 6{,}45$ $c = 11{,}78$	$a = 6{,}50_3$ $c = 11{,}84_9$
$Cr_5(Si, B)_3$.....	*T* 1	$a = 9{,}14$ $c = 4{,}57$	$a = 9{,}16$ $c = 4{,}64$
Cr_5Si_3(B).....	+ *D* 8_8 (sehr wenig)		
$Mo_5(Si, B)_3$.....	*T* 1	$a = 9{,}60$ $c = 4{,}85$	$a = 9{,}63$ $c = 4{,}90_5$
$W_5(Si, B)_3$.....	*T* 1	$a = 9{,}58$ $c = 4{,}93$ Neue Werte:	$a = 9{,}54$ $c = 4{,}93$ $a = 9{,}56$ $c = 4{,}96$

Die relativ starke Änderung der Gitterkonstanten bei Borzusatz (5 bzw. 2 At.-%) liegt eindeutig außerhalb des Variationsbereiches der Reinsilizide. Das Gitter der $D\,8_8$-Phase wird durchwegs aufgeweitet (Auffüllung). Bei den T 1- und T 2-Phasen ist dagegen mit Ausnahme des Wolfram-Silizides eine Kontraktion festzustellen.

Hervorzuheben ist ferner die Tatsache der Stabilisierung des $D\,8_8$-Typs in der 5 a-Gruppe. Unter den gegebenen Bedingungen kann auch beim Chrom ein Anzeichen für das analoge Verhalten festgestellt werden. Es sei hier erwähnt, daß Cr_5B_3 selbst in der T 2-Struktur auftritt.

Untersuchungen im System: V—Ta—Si und V—Nb—Si

Im Zusammenhang mit den metallreichen Siliziden vom Typ M_3Si sollte auch die Austauschmöglichkeit der Metalle in der 5 a-Gruppe geprüft werden. Während in der 6 a-Gruppe Cr_3Si und Mo_3Si existieren, gibt es nur eine isotype Phase in der 5 a-Gruppe, nämlich V_3Si. Es wurden daher Legierungen auf dem Schnitt: V_3Si—Nb(3)Si bzw. V_3Si—Ta(3)Si durch Sinterung und Schmelzen (1400°, 7 Stdn. in Wasserstoffatmosphäre) hergestellt. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, daß in V_3Si Vanadin durch Niob ersetzt werden kann. Auf der anderen Seite werden in der T 2-Phase (Nb_5Si_3) rund 15 At.-% Niob durch Vanadin substituiert, wobei sich lediglich die a-Achse verkleinert. Bei geschmolzenen Proben bildet sich in diesem Gebiet die T 1-Phase (Hochtemperaturmodifikation), deren Gitteränderung aus Abb. 9 hervorgeht. Im Gegensatz zur T 2-Struktur ändern sich beide Achsen bis etwa 40 At.-%. Die gleichzeitig auftretende Metallphase besteht aus einem Nb—V-MK mit $a_w = 3{,}23\,k\,X \cdot E$ bei 20 Mol-% V_3Si und mit $a_w = 3{,}17\,k\,X \cdot E$ bei 40 Mol-% V_3Si. Im anschließenden heterogenen Gebiet sind $(V_{0.6}Nb_{0.4})_3Si$, $(V, Nb)_5Si_3$ ($D\,8_8$) und V—Nb-MK im Gleichgewicht. Der Strukturwechsel von $(Nb, V)_5Si_3$—T 1 nach dem Dreiphasenfeld $(Nb, V)_5Si_3$ — $D\,8_8$ verstößt nicht gegen die Phasenregel, weil in Wirklichkeit ein 4-Stoffsystem vorliegt. Die vierte Komponente ist durch den Kohlenstoff des Vanadins gegeben, welcher in einem

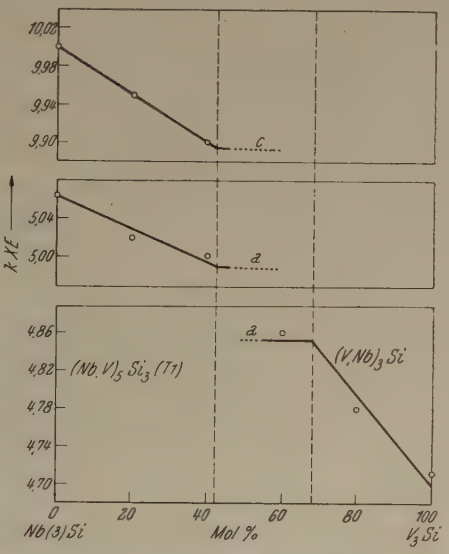


Abb. 9. Verlauf der Gitterkonstanten in der Mischreihe V_3Si—Nb(3)Si

relativ weiten Bereich den $D\,8_8$-Typ aufrechterhält. Abb. 10 gibt die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder wieder. Die Lage der Konoden ist für die metallreiche Phase sowie für die $D\,8_8$-Struktur berücksichtigt worden. Da sich der Schnitt auf das Verhalten bei Temperaturen knapp unterhalb der Schmelze bezieht, wurde die σ-Phase in V—Nb außer acht gelassen.

Gesinterte Proben auf dem analogen Schnitt: V_3Si—Ta(3)Si lassen in V_3Si nur einen geringen Austausch von Vanadin durch Tantal (weniger

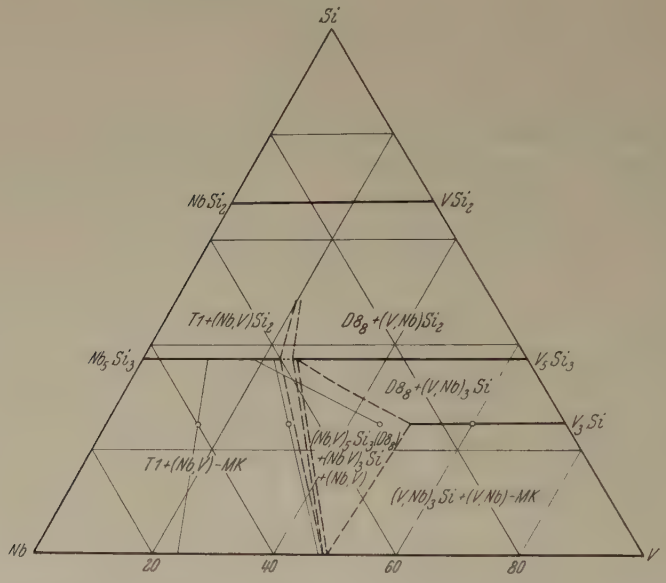


Abb. 10. Vorläufige Aufteilung der Phasenfelder im System Nb—V—Si (kohlenstoffhaltig)

als 5 At.-% Ta) erkennen. Das dabei noch auftretende Ta_2Si zeigt bei dieser Sintertemperatur noch keine Tendenz zur Mischphasenbildung. Schmelzproben ergeben auf diesem Schnitt bei 20 Mol-% V_3Si die $Ta_{4-5}Si$-Phase mit verkleinerter Elementarzelle. Daneben liegen geringe Mengen des Ta—V-MK sowie Ta_2Si vor. Eine Konzentrationsverschiebung infolge der hier sehr hohen Schmelztemperatur wäre möglich. Bei 40 Mol-% V_3Si beobachtet man Ta_2Si, das unter Gitterkontraktion etwas Vanadin homogen aufnimmt sowie $(Ta, V)_5Si_3$ mit $D\,8_8$-Typ und (Ta, V) MK. Recht ähnlich ist der Befund bei 50 Mol-% V_3Si, während bei 60 Mol-% V_3Si die $D\,8_8$-Phase sowie das Metall stark überwiegen. Die Probe mit 80 Mol-% V_3Si enthält bereits einen Mischkristall $(V, Nb)_3Si$ neben der $(V, Nb)_5Si_3$-Phase mit $D\,8_8$-Struktur und V—Ta-MK ($a_w = 3{,}17\ k\,X \cdot E$).

Eine näherungsweise Phasenfelderaufteilung ist in Abb. 11[20] gegeben. Dabei sind auch die Ergebnisse der Reihe V_5Si_3 und Ta_5Si_3 mit $D\,8_8$-Struktur verwertet. Schmelzproben mit 25, 50 und 75 Mol-% V_5Si_3 lassen eindeutig auf einen lückenlosen Übergang, ähnlich wie bei V_5Si_3 ($D\,8_8$)—Nb_5Si_3 ($D\,8_8$) schließen.

Die vorliegenden röntgenographischen Befunde erfahren durch thermochemische Berechnungen ihre Bestätigung[21]. Ohne auf das Zahlenmaterial einzugehen[22], sei insbesondere der Vergleich zwischen

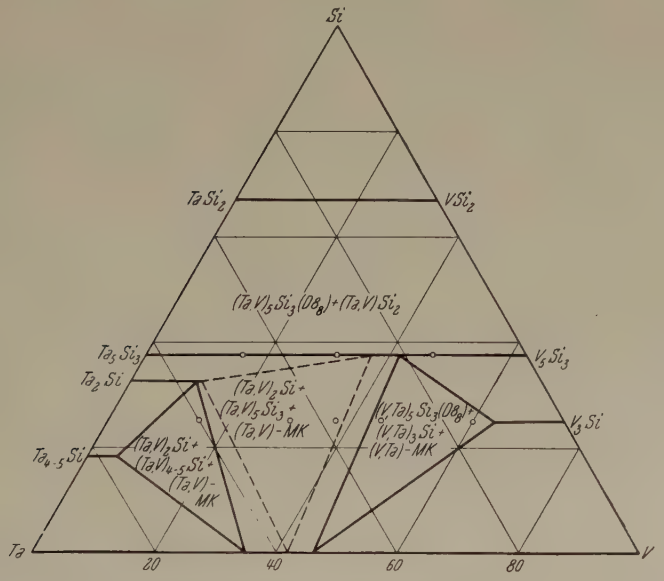


Abb. 11. Vorläufige Aufteilung der Phasenfelder im System Ta—V—Si (kohlenstoffhaltig)

den Reaktionspartnern in den verschiedenen Gruppen des Periodensystems erwähnt.

M—Si—C: Es zeigt sich, daß die Reaktionen:

$$\text{Metall} + \text{SiC} \rightarrow \text{Metallkarbid} + \text{Si} \qquad (1)$$

einerseits und

$$\text{Metall} + \text{SiC} \rightarrow \text{M}_5\text{Si}_3\text{(C)} + \text{C} \qquad (2)$$

andrerseits bei tiefen Temperaturen im Falle von Chrom und Molybdän

[20] Über den Schnitt $TaSi_2$—VSi_2 (lückenlose Mischkristallbildung) wird gesondert berichtet.

[21] Nach der Näherungsformel: $\Delta G^T = \Delta H_0^{298} - T \cdot \Delta S_0^{298}$.

[22] Siehe Anm. 4 und 9, ferner *I. P. Coughlin*, Bulletin 542, Bureau of Mines XII (1954).

mehr nach (2) verläuft, bei Titan, Zirkonium, Tantal und Wolfram (1) und (2) gleichwertig sind. Hohe Temperaturen bewirken, daß die Karbide gegenüber dem kohlenstoffstabilisierten Silizid unbeständig werden. Im Vergleich zu Molybdän ist bei Wolfram das Karbid verhältnismäßig stabil, was bereits ein Hinweis für die schwierige Bildung der $D\,8_8$-Phase bei diesem Metall ist.

M—Si—N₂:

$$\text{Metall} + Si_3N_4 \rightarrow \text{Metallnitrid} + Si \qquad (1)$$

$$\text{Metall} + Si_3N_4 \rightarrow M_5Si_3 + N_2. \qquad (2)$$

Bei Anwesenheit von Stickstoff errechnet man für niedrige Temperaturen die Metallnitridbildung für Zirkonium und Tantal als stabileren Zustand. Bei Molybdän ist bereits Si_3N_4 neben dem Metall beständiger als MoN. Bei hohen Temperaturen ist dagegen in jedem Falle (Zr, Ta, Mo) das Metallsilizid beständiger.

M—Si—O₂: In diesem System wurden auch die Konstituenten SiO und H_2O mit berücksichtigt. Die Rechnung zeigt, daß bei tiefen Temperaturen in der 4 *a*-Gruppe das Metalloxyd neben Silizium stabil ist, bei hoher Temperatur jedoch wegen der SiO-Vergasung die Metallsilizidbildung gefördert wird. Dagegen ist bei Tantal und Molybdän auch bei tiefer Temperatur das Metall neben SiO_2, bei hoher Temperatur das Metallsilizid neben SiO beständig. Die Oxyde der 5 *a*- und 6 *a*-Gruppe können nicht auftreten. Ebenso findet man, daß bei Anwesenheit von Wasserstoff die Bildung von Wasserdampf bei mittleren Temperaturen nicht möglich ist.

Eine Gegenüberstellung der in den behandelten Systemen auftretenden ternären Phase vom $D\,8_8$-Typ offenbart einen eindeutigen Gang in bezug auf die Menge des stabilisierenden Kohlenstoffs. Wie Tabelle 3 zeigt, tritt diese $D\,8_8$-Phase in der 4 *a*-Gruppe bereits bei so geringen Kohlenstoffgehalten auf, wie sie im handelsüblichen sogenannten reinen Titan- und Zirkonschwamm vorhanden sind. Erst bei Verwendung von Jod-Zirkonium geht der Anteil an $D\,8_8$-Phase zurück. Sie verschwindet aber nicht (oder noch immer nicht) vollständig.

Versuche mit Jod-Titan würden für dieses Problem — ternäre oder binäre Phase — besonders aufschlußreich sein.

In der 5 *a*-Gruppe bedarf es bei Vanadin bereits etwa 1 At.-% C, bei Niob rund 3 At.-% C und bei Tantal etwa 5 At.-% C für die Bildung der praktisch reinen $D\,8_8$-Phase. Diese Zahlen können nur als rohe Werte betrachtet werden, da auch das Verhältnis Metall : Silizium mit von Einfluß ist und unter Umständen dies auch ein Ausdruck einer mehr oder weniger raschen Umsetzung sein könnte. Interessant ist das analoge Verhalten in der 6 *a*-Gruppe, wo bei Chrom bereits 5 At.-%,

Tabelle 3. Einfluß der Zusätze C, B, N_2 und O_2 auf Metallsilizide im Gebiet von 37,5 bis 40 At.-% Si (Bildung der $D\,8_8$-Phase)

	Ti	*V*	*Cr*
C	+	+ (1 At.-%)**	+ (5 At.-%)
B	nicht	+ (5 At.-%)	+ (> 5 At.-%)
N_2	untersucht	+	—
O_2		—	—

	Zr	*Nb*	*Mo*
C	+ (0,3 At.-%)	+ (3 At.-%)**	+ (10 At.-%)[3]
B	+	+ (> 5 At.-%)	—
N_2	+	+	—
O_2	+[4]	—	—

	Hf	*Ta*	*W*
C	nicht	+ (5 At.-%)*	+ (> 10 At.-%)
B	untersucht	+ (> 5 At.-%)	—
N_2		+ (etwa 10 At.-%)[4]	—
O_2		—	—

* In Übereinstimmung mit *L. Brewer* und *O. Krikorian*[4].
** Nach *H. Schmid*, Diss. Techn. Hochschule Graz (1955).
\+ $D\,8_8$ vorhanden.
— $D\,8_8$ im untersuchten Bereich nicht vorhanden.

bei Molybdän rund 10 At.-% Kohlenstoff zur Stabilisierung benötigt werden. Im Falle des Wolframs sollte man danach annehmen, daß der Kohlenstoffbedarf noch größer sein müßte.

Fast ebenso gut scheint das Bor diese ternäre $D\,8_8$-Phase zu stabilisieren; obzwar hier noch keine quantitativen Angaben gemacht werden können, entsteht bei Zusatz von 5 At.-% B zum Zr(5)Si(3) ausschließlich die $D\,8_8$-Phase mit starker Gitteränderung. Das bedeutet, daß an sich eine geringere Menge Bor schon zur Stabilisierung genügt. In der 5 *a*-Gruppe reichen dagegen 5 At.-% B bei Niob und Tantal noch nicht aus. Bei Vanadin ist der Umschlag nach $D\,8_8$ eindeutig, wenn auch ein ganz geringer Anteil einer Phase, die $T\,2$ ähnlich ist, beobachtet werden kann.

In der 6 *a*-Gruppe gelingt die Stabilisierung nur bei Chrom und selbst hier entstehen bei 5 At.-% B nur geringe Mengen an $D\,8_8$-Phase. Diese fehlt bei den gewählten Borgehalten im Falle von Molybdän und Wolfram ganz.

Der Stickstoff vermag die ternäre Phase ebenfalls zu stabilisieren, was mit Sicherheit an Zirkonium und in der 5 *a*-Gruppe nachgewiesen ist. Zweifellos gilt dies auch für Titan. In keinem Falle war aber eine $D\,8_8$-Phase in der 6 *a*-Gruppe aufzufinden.

Für die Fähigkeit des Sauerstoffs, unter den gewählten Bedindungen die ternäre Phase zu bilden, bestehen weder in der 5 *a*- noch in der 6 *a*-Gruppe Anzeichen. Bezüglich des Zr—Si—O_2-Systems sei auf die Arbeit *L. Brewer* und *O. Krikorian*[4] verwiesen. Danach scheint in der 4 *a*-Gruppe der Sauerstoff zu stabilisieren.

Es läßt sich die bemerkenswerte allgemeine Tendenz einer Abnahme des Verhältnisses c/a von der 4 a- zur 6 a-Gruppe feststellen. Diese ist zwischen Ta—Si—C ($D\ 8_8$) und W —Si—C ($D\ 8_8$) besonders ausgeprägt, was u. a. einen Hinweis auf den vergleichsweise hohen C-Gehalt von W—Si—C ($D\ 8_8$) liefert.

Eine formale Reihung der in diesem Gebiete konkurrierenden Phasen erlaubt auch das von *F. Laves* und *J. H. Wallbaum*[23] angegebene strukturchemische Kriterium. Dabei zeigt sich, daß der Quotient

$$K = \frac{2\, d_{\mathrm{MSi}}}{d_{\mathrm{MM}} + d_{\mathrm{SiSi}}}$$

für den $D\ 8_8$-Typ durchwegs tiefer liegt als derjenige von $T\ 1$ und $T\ 2$. Die Verschiebung des K-Wertes sowohl in einer homologen Reihe wie auch von der 4 *a*- nach der 6 *a*-Gruppe liegt im Sinne der Abnahme des elektropositiven Charakters des Metalls. Die Metalloide vermögen dann leichter in den metallischen Zustand übergeführt werden. Die $D\ 8_8$-Phase leitet — wie bereits ausgeführt wurde[24] — zu dem NiAs-Typ und seinen Varianten (WC, $B\ 31$ sowie die aufgefüllten und Defektstrukturen) über[25].

Nach obigem Befunde hat die ternäre Phase durchaus nicht immer die gleiche Zusammensetzung; je ausgeprägter die Bildungstendenz ist, um so näher reicht das Gebiet der $D\ 8_8$-Phase an das Randsystem heran.

In diesem Zusammenhang sind die früheren Untersuchungen über die Systeme Zr—Si[8] und Ta—Si[14] in einer teilweise anderen Weise zu interpretieren. Die dort dargelegten Verhältnisse beziehen sich jeweils auf einen X—T-Schnitt mit nicht zu vernachlässigenden C-Gehalten. Interessant dabei ist vor allem, daß sich der Einfluß der verschiedenen kleinen Metalloide bei den übrigen Silizidphasen nicht oder kaum bemerkbar macht. Hier ist insbesondere die Frage bei der Ta-reichen Phase noch offen. Ähnliches mag auch für die anderen metallreichen Phasen, insbesondere bei Zirkonium[7] und Niob[2] gelten.

Wir danken den Herren Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* von der Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol, und Herrn Prof. Dr. *G. F. Hüttig*, Technische Hochschule Graz, für ihre tatkräftige Unterstützung, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrug.

[23] *F. Laves* und *H. J. Wallbaum*, Z. angew. Mineral. **4**, 17 (1941/42).
[24] *H. Nowotny* und *E. Parthé*, Planseeber. **2**, 34 (1954).
[25] Bezüglich der K-Werte siehe *B. Lux*, Dissertation Techn. Hochschule Graz (1956).

Disilizidsysteme

Von

H. Kudielka und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien, dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol

Mit 23 Abbildungen

(Eingelangt am 4. April 1956)

Mit Hilfe röntgenographischer und thermoanalytischer Methoden wurden weitere Systeme von Disiliziden der 4., 5. und 6. Gruppe untersucht.

Interessante Befunde ergeben sich bei: $Cr(Ta)Si_2$—$TiSi_2$—$Mo(W)Si_2$, $TiSi_2$—$TaSi_2$—$CrSi_2$ und $CrSi_2$—$TaSi_2$—$MoSi_2$. Zwischen $Cr(Ta)Si_2$ und $(Ti, Mo)Si_2$ bzw. $(Ti, W)Si_2$ mit *C* 40-Typ besteht ein lückenloser Übergang. Außerdem wird die Mischungslücke im System $CrSi_2$—$TaSi_2$ durch $TiSi_2$ bzw. $MoSi_2$ geschlossen.

Wegen der praktischen Bedeutung der Disilizide hochschmelzender Metalle wurde im Anschluß an vorangegangene Untersuchungen[1–4] der Aufbau der Zweistoffsysteme $ZrSi_2$—$TaSi_2$, $ZrSi_2$—$CrSi_2$, $ZrSi_2$—$MoSi_2$, $TiSi_2$—$TaSi_2$, $TaSi_2$—$MoSi_2$ und $TaSi_2$—WSi_2 studiert. Ferner untersuchten wir den grundsätzlichen Aufbau nachstehender Dreistoff- (Quasidreistoff-) Systeme: $TiSi_2$—$CrSi_2$—WSi_2, $TiSi_2$—$CrSi_2$—$MoSi_2$, $TiSi_2$—$ZrSi_2$—$MoSi_2$, $TiSi_2$—$TaSi_2$—$MoSi_2$, $TiSi_2$—$TaSi_2$—$CrSi_2$, $TiSi_2$—$TaSi_2$—WSi_2, $TaSi_2$—$CrSi_2$—$MoSi_2$.

---

[1] *H. Nowotny, R. Machenschalk, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 241 (1954).

[2] *H. Nowotny, H. Schroth, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **84**, 579 (1953).

[3] *H. Nowotny, R. Kieffer* und *H. Schachner*, Mh. Chem. **83**, 1243 (1952).

[4] *E. Parthé, H. Nowotny* und *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 385 (1955).

[4a] Unveröffentlicht. [4b] Vorliegende Arbeit.

Tabelle 1 (linke Hälfte)

$TiSi_2$, *C* 54 5 45 1300° C 1 $ZrSi_2$ $HfSi_2$	5 15 1300° C 1 VSi_2 $NbSi_2$ ~ 50 1300° C 4 b $TaSi_2$	7 12 1300° C 2 $CrSi_2$ 7 C 40 60 1300° C 3 $MoSi_2$ 5 C 40 42 1300° C 3 WSi_2
$ZrSi_2$, *C* 49 $HfSi_2$	~ 0 1300° C ~ 100 1 VSi_2 $NbSi_2$ 68 1300° C 4 b $TaSi_2$	~ 0 1300° C ~ 100 4 b $CrSi_2$ 5 1300° C ~ 100 4 b $MoSi_2$ WSi_2
$HfSi_2$, *C* 49	VSi_2 $NbSi_2$ $TaSi_2$	$CrSi_2$ $MoSi_2$ WSi_2

VSi_2, *C* 40

0 — 1550° C — 100

4 $NbSi_2$

0 — 100

4 a $TaSi_2$

$CrSi_2$

1550° C — 64 — 96

4 $MoSi_2$

WSi_2

$CrSi_2$, *C* 40

32 — 54 — 1300° C

3 $MoSi_2$

16 — 30 — 1300° C

3 WSi_2

$NbSi_2$, *C* 40

$TaSi_2$

$CrSi_2$

$MoSi_2$

WSi_2

$MoSi_2$, *C* 11

0 — 1300° C — 100

3 WSi_2

$TaSi_2$, *C* 40

1300° C — 40 — 88

2 $CrSi_2$

1300° C — 56 — 84

4 b $MoSi_2$

1300° C — 30 — 76

4 b WSi_2

WSi_2, *C* 11

Die Mischreihen wurden aus den einzelnen Disiliziden durch Heißpressen und nachfolgendes Tempern bei 1300° C (24 Stdn., H_2-Atmosphäre, Titangetter)[5] hergestellt. Die Disilizidkomponenten wurden ihrerseits in Mengen von je 1 bis 2 kg durch Abreagieren (Sintern) von Kaltpreßlingen unter Wasserstoff im Kurzschlußofen gewonnen. Die Ausgangssilizide wurden röntgenographisch geprüft und durchwegs als einheitlich erkannt.

Pseudo-Zweistoffsysteme

Tabelle 1 (S. 472/473) gibt eine Zusammenstellung aller Disilizidkombinationen der 4., 5. und 6. Gruppe einschließlich der noch nicht

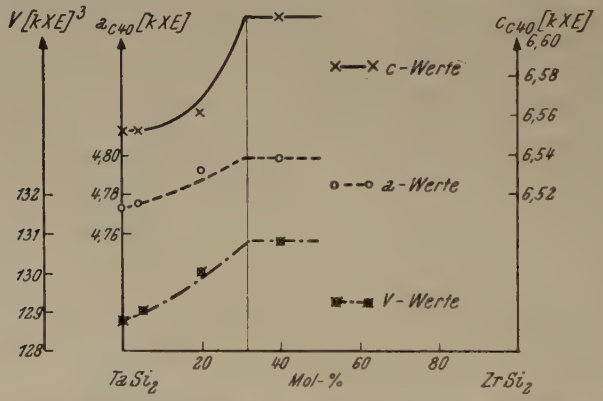


Abb. 1. Verlauf von Gitterkonstanten und Elementarzellvolum im System $TaSi_2$—$ZrSi_2$

bearbeiteten. Bei den bereits untersuchten Systemen sind die entsprechenden Literaturstellen angemerkt.

$ZrSi_2$—$TaSi_2$: In diesem System stellt man trotz fehlender Isotypie eine beträchtliche Löslichkeit von $ZrSi_2$ in $TaSi_2$ fest, die bei 1300° C bis etwa 30 Mol-% $ZrSi_2$ reicht. Im Röntgenogramm der Probe, die 40 Mol-% $ZrSi_2$ enthält, sieht man bereits neben den Linien des (Ta, Zr)Si_2-Mischkristalls ganz schwach solche von $ZrSi_2$. Die besonders bei den Rückwärtsinterferenzen auftretende Linienverbreiterung deutet auf nicht völlige Gleichgewichtseinstellung hin. Die Löslichkeit von $TaSi_2$ in $ZrSi_2$ ist so geringfügig, daß sie erst an den letzten Rückwärtsinterferenzen bemerkbar wird. Die 4 Mol-% $TaSi_2$ enthaltende Legierung ist bereits zweiphasig. In der Abb. 1 ist der Verlauf von Elementarzellvolum und Gitterkonstanten dargestellt.

[5] Im Falle des $ZrSi_2$ wurde diesmal mit Erfolg das Zirkonhydrid eingesetzt, wodurch die Reaktion leicht unter Kontrolle gehalten werden konnte. Im Vergleich zur Herstellung aus Zr-Metall geht die Reaktionswärme auf rund ein Drittel zurück.

$ZrSi_2$—$CrSi_2$: Hier zeigt keine der beiden Komponenten bei 1300° C merkliche Löslichkeit, was auch auf Grund des Befundes der früher untersuchten Reihe $ZrSi_2$—VSi_2[1] in Anbetracht des noch größeren Unterschiedes der Radien von Zr und Cr zu erwarten war. Alle Legierungen erwiesen sich bei der röntgenographischen Untersuchung als heterogen.

$ZrSi_2$—$MoSi_2$: In $ZrSi_2$ lösen sich etwa 5 Mol-% $MoSi_2$. Die dabei beobachtbare Kontraktion des *C* 49-Gitters ist in Abb. 2 dargestellt. Die $MoSi_2$-Komponente bleibt unverändert.

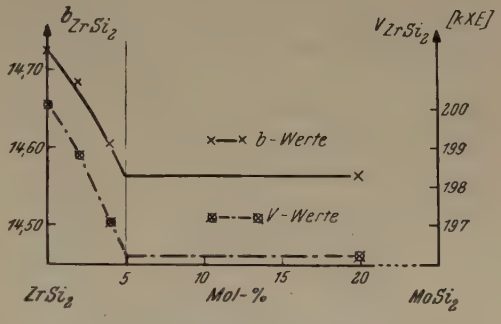


Abb. 2. Verlauf von Elementarzellvolum und *b*-Werten im (Zr, Mo)Si_2—MK

$TiSi_2$—$TaSi_2$: Während in $TiSi_2$ die Ti-Lagen praktisch nicht durch Tantal ersetzt werden können, lösen sich in $TaSi_2$ etwa 50 Mol-% $TiSi_2$. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Konzentration konnte hier zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze wegen der nahezu gleichen Atomradien von Ti und Ta nicht benutzt werden. Die Festlegung der Löslichkeit mit einem Wert von etwa 50 Mol-% erfolgte deshalb auf Grund des röntgenographischen Befundes der Legierungen mit 40 und 60 Mol-% $TaSi_2$; erstere war eindeutig heterogen, letztere völlig homogen. Die Schmelzpunktsmessungen weisen auf die Existenz eines Eutektikums bei etwa 15 Mol-% $TaSi_2$ hin (Abb. 3). Die Angaben über den Schmelzpunkt von $TaSi_2$ schwanken. Der von uns verwendete Wert stammt aus dem Buch von *R. Kieffer* und *P. Schwarzkopf*[6]. Die offensichtlich nach unten abweichenden Schmelzpunkte bei den pseudobinären Legierungen für 4 und 20 Mol-% $TiSi_2$ lassen sich aber auch durch eine Konzentrationsverschiebung im System Ta—Si erklären.

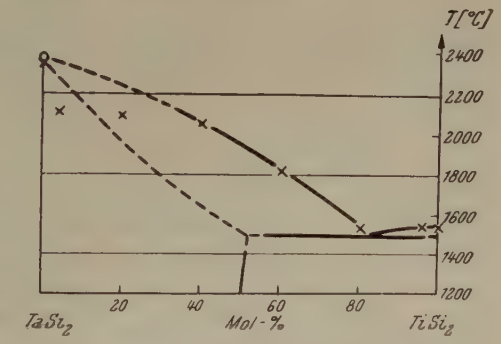


Abb. 3. Schmelzdiagramm des Systems $TiSi_2$—$TaSi_2$

[6] Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag. 1953.

$TaSi_2$—$MoSi_2$: Im System $TaSi_2$—$MoSi_2$ zeigen beide Komponenten Löslichkeit. Die Löslichkeitsgrenze des (Ta, Mo)Si_2-Mischkristalls liegt bei etwa 60 Mol-% $MoSi_2$ (1300° C), während $MoSi_2$ 15 Mol-% $TaSi_2$ aufnimmt (Abb. 4). Die teilweise stark streuenden Schmelzpunkt-

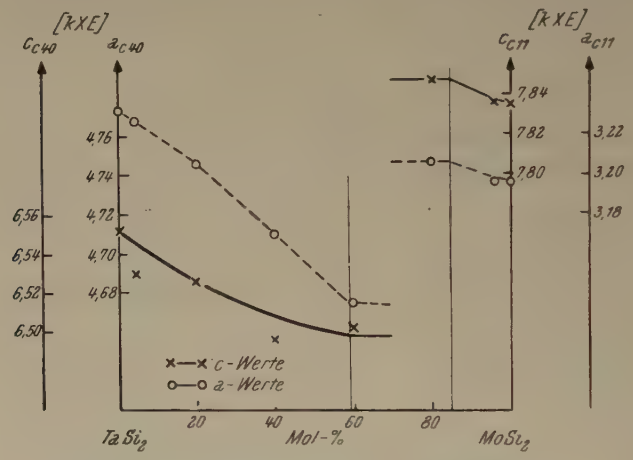


Abb. 4. Gitterkonstantenverlauf im System $TaSi_2$—$MoSi_2$

messungen sind mit einem eutektischen Punkt bei etwa 30 Mol-% $TaSi_2$ verträglich. Es sei wieder auf das Verhalten $TaSi_2$-reicher Legierungen verwiesen.

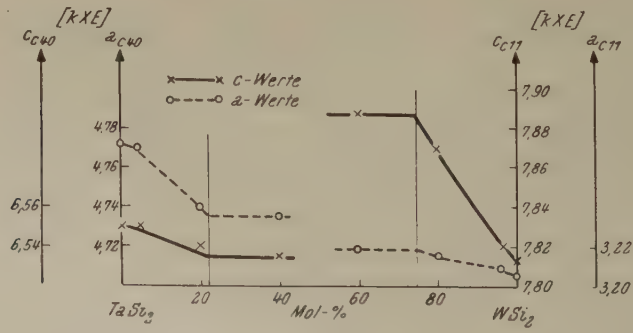


Abb. 5. Gitterkonstantenverlauf im System $TaSi_2$—WSi_2

$TaSi_2$—WSi_2: Wie zu erwarten, liegen wegen der kristallchemischen Ähnlichkeit von $MoSi_2$ und WSi_2 hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei $TaSi_2$—$MoSi_2$; beide Löslichkeitsgrenzen sind gegen $TaSi_2$ hin verschoben (Abb. 5 und 6).

(Pseudo-) Dreistoffsysteme von Disiliziden

Eine Voraussage des grundsätzlichen Aufbaues kann in den meisten Fällen bereits aus der Kenntnis der entsprechenden Zweistoffsysteme gemacht werden, weshalb im allgemeinen mit wenig Proben das Auslangen gefunden werden konnte. Das einzige bisher untersuchte System ist $TiSi_2$—$MoSi_2$—WSi_2[3].

Von folgenden Dreistoffsystemen wurden die isothermen Schnitte bei 1300° C röntgenographisch untersucht[7]:

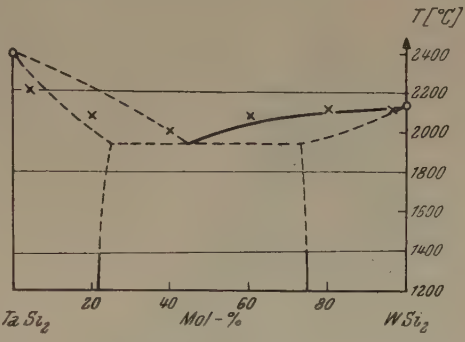


Abb. 6. Schmelzdiagramm des Systems $TaSi_2$—WSi_2

$TiSi_2$—$CrSi_2$—WSi_2,
$TiSi_2$—$CrSi_2$—$MoSi_2$,
$TiSi_2$—$ZrSi_2$—$MoSi_2$,
$TiSi_2$—$CrSi_2$—$TaSi_2$,
$TiSi_2$—$TaSi_2$—$MoSi_2$,
$TiSi_2$—$TaSi_2$—WSi_2,
$CrSi_2$—$TaSi_2$—$MoSi_2$.

Mit Ausnahme des $ZrSi_2$ enthaltenden Systems wurden die Schmelzpunkte bzw. Schmelzintervalle bestimmt.

Das $ZrSi_2$ enthaltende Dreistoffsystem nimmt möglicherweise eine Sonderstellung ein, weil $ZrSi_2$ von *C. E. Lundin, D. J. Mc Pherson* und *M. Hansen*[8] als inkongruent schmelzend angegeben wird. Aus der Schmelze abgeschreckte Legierungen der Zusammensetzung Zr(1)Si(2) zeigen jedoch nicht ZrSi, sondern $ZrSi_2$. Es könnte aber hierbei die Abschreckgeschwindigkeit unzureichend gewesen sein. Probenzusammensetzung und Ergebnisse sind in den üblichen Dreieckskoordinaten dargestellt, wobei in den homogenen Bereichen auch der Gang der Gitterkonstanten (isoparametrige Linien) verfolgt werden kann. Frühere Untersuchungen sind mitberücksichtigt (Kreise).

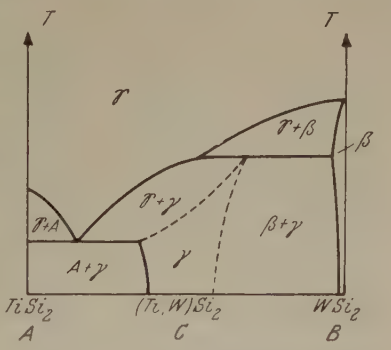


Abb. 7. Schmelzdiagramm des Randsystems $TiSi_2$—WSi_2 (schematisch)

[7] Es handelt sich um die Schnitte bei der Zusammensetzung MSi_2 im jeweiligen Vierstoffsystem A—B—C—Si (A, B, C: Metall).

[8] *C. E. Lundin, D. J. Mc Pherson* und *M. Hansen*, Trans. amer. Soc. Metals **44**, 518 (1952).

$TiSi_2$—$CrSi_2$—WSi_2: Die drei Randsysteme $TiSi_2$—$CrSi_2$, $CrSi_2$—WSi_2 und $TiSi_2$—WSi_2 waren bereits bekannt. Wegen zu geringer Schmelzpunktsunterschiede läßt sich nicht entscheiden, ob die im letztgenannten

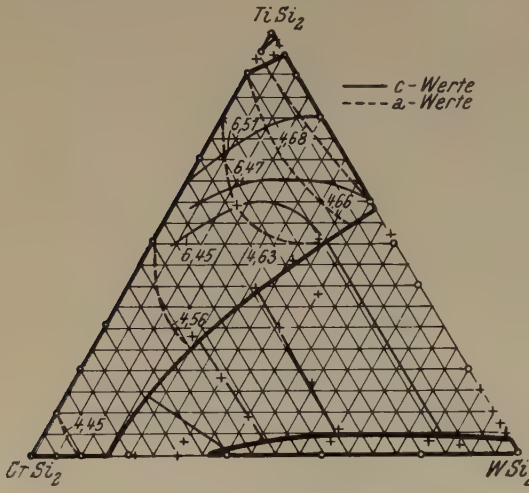


Abb. 8. Isothermer Schnitt (1300° C)

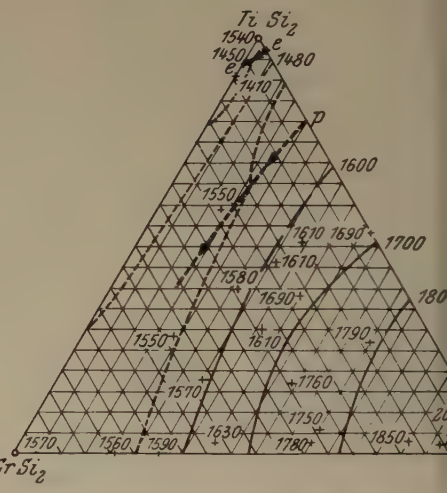


Abb. 9. Schmelzdiagramm $TiSi_2$—$CrSi_2$—WS

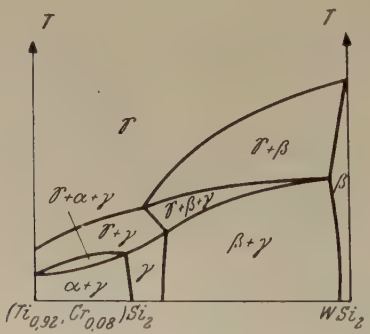


Abb. 10

System bestehende *C* 40-Phase offen oder verdeckt schmilzt. Aus diesem Grunde wurde nunmehr eine Legierung mit 48 Mol-% WSi_2 sowohl bei 1300° C getempert als auch mit Hilfe einer *Langmuir*-Fackel niedergeschmolzen, wobei die Deckfläche des zylindrischen Heißpreßlings erhitzt wurde, bis die Schmelze entlang des Zylindermantels ablief und auf der Schamotteunterlage rasch erstarrte. Das Röntgenogramm einer solchermaßen geschmolzenen und abgeschreckten Probe wurde nun mit jenem der getemperten Legierung verglichen; im ersteren Falle waren fast nur Linien von WSi_2 feststellbar, während im letzteren ganz überwiegend der $CrSi_2$-Typ auftrat. Dieses Verhalten kann durch verdecktes Schmelzen erklärt werden (Abb. 7).

In diesem Pseudo-Dreistoffsystem ist vor allem bemerkenswert, daß sich der homogene Bereich des *C* 40-Typs vom $CrSi_2$ bis in das gegenüberliegende Randsystem erstreckt (Abb. 8 und 9). Einen von der WSi_2-Ecke ausgehenden *x*—*T*-Schnitt zeigt Abb. 10.

$TiSi_2$—$CrSi_2$—$MoSi_2$: Da sich $MoSi_2$ und WSi_2 in kristallchemischer Hinsicht ganz ähnlich verhalten, lieferte die Untersuchung des vorliegenden Pseudo-Dreistoffsystems ähnliche Ergebnisse wie das System

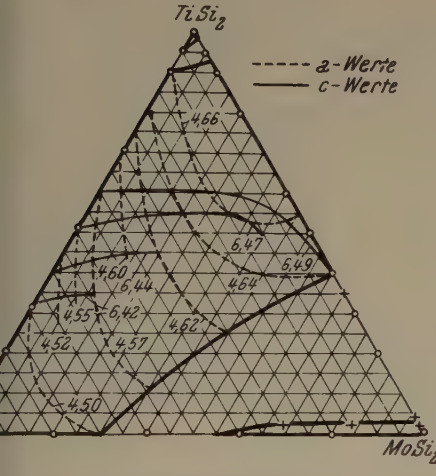


Abb. 11. Isothermer Schnitt (1300° C)

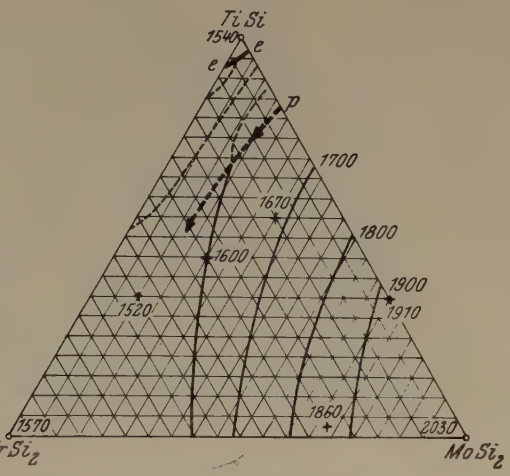


Abb. 12. Schmelzdiagramm $TiSi_2$—$CrSi_2$—$MoSi_2$

$TiSi_2$—$CrSi_2$—WSi_2 (Abb. 11 und 12). Abb. 13 gibt den Verlauf der Elementarzellvolumina und des Achsenverhältnisses c/a in einem Schnitt durch den homogenen *C* 40-Bereich von (Ti, Cr, Mo)Si_2 wieder. Um festzustellen, ob die *C* 40-Phase im Randsystem $TiSi_2$—$MoSi_2$ ebenfalls verdeckt schmilzt, wurde eine Legierung mit 35 Mol-% $TiSi_2$ diesmal im *Kroll*-Ofen niedergeschmolzen. Es ergeben sich wieder Anzeichen für verdecktes Schmelzen, da das Abkühlen durch Stromabschaltung bei diesem Verfahren einer Abschreckung gleichkommt. Aus einem Vergleich der Gitterkonstanten des *C* 40-Typs in der getemperten und der geschmolzenen Probe geht hervor, daß der Homogenitätsbereich der *C* 40-Phase in diesem Randsystem bei der peritektischen Temperatur gegen $MoSi_2$ hin verschoben ist. Die Gitterkonstanten für den *C* 40-Typ liegen dann bei: $a = 4{,}63_0$ und $c = 6{,}50_5\ kX \cdot E$. Mit analogen Ver-

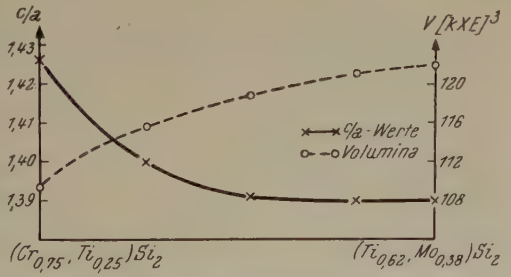


Abb. 13. Verlauf von Achsenverhältnis und Zellvolumen im (Ti, Cr, Mo)Si_2—MK

hältnissen dürfte im Pseudo-Zweistoffsystem $TiSi_2$—WSi_2 zu rechnen sein, wo sich wegen der zu geringen Menge an peritektisch gebildeter *C* 40-Phase keine Ermittlung der Gitterkonstanten durchführen ließ.

$TiSi_2$—$ZrSi_2$—$MoSi_2$: Dieses System wurde nur röntgenographisch untersucht; es zeigt die erwartete Phasenfelderaufteilung entsprechend Abb. 14.

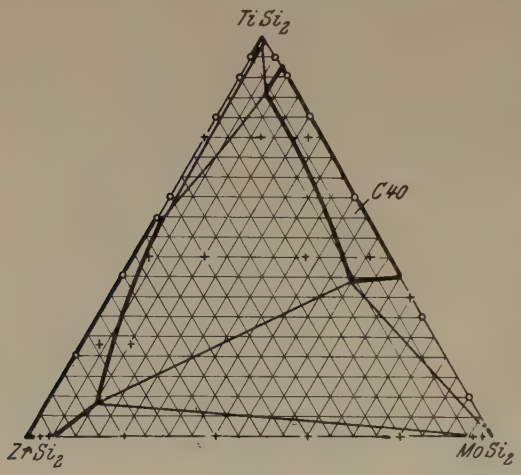


Abb. 14

$TiSi_2$—$TaSi_2$—$CrSi_2$: Wie schon Untersuchungen über das Randsystem $CrSi_2$–$TaSi_2$ ergeben haben, bilden die beiden isotypen Komponenten keine lückenlose Mischkristallreihe, was auf den erheblichen Radienunterschied zwischen den beiden Metallatomen zurückgeführt werden kann. Doch schien es möglich — der Atomradius von Ti liegt zwischen dem von Cr und Ta —, die Mischungslücke zu schließen, was tatsächlich experimentell gefunden werden konnte (Abb. 15).

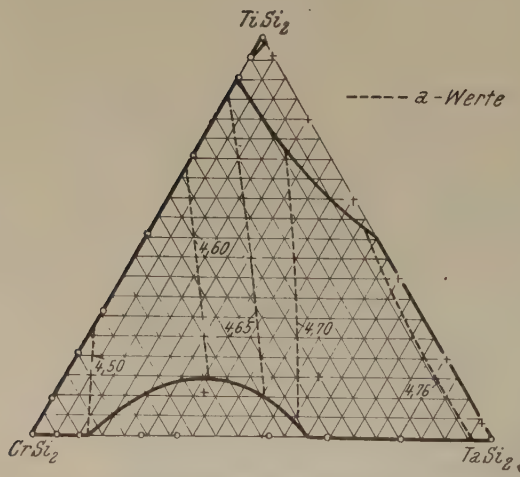


Abb. 15. Isothermer Schnitt (1300° C)

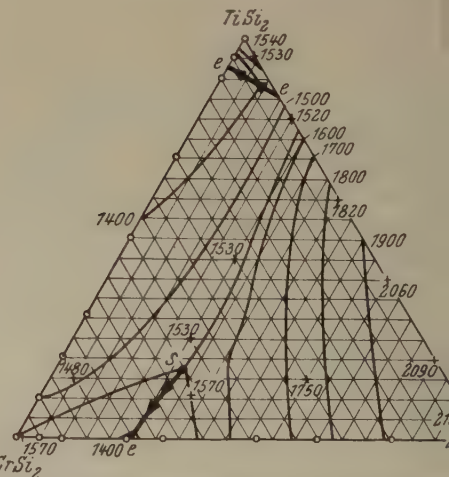


Abb. 16. Schmelzdiagramm $TiSi_2$—$CrSi_2$—$TaSi_2$

Das Abschnüren der Mischungslücke macht sich, wie aus Abb. 16 hervorgeht, durch das Auftreten eines singulären Punktes (*s*) auf der Schmelzfläche bemerkbar.

$TiSi_2$—$TaSi_2$—$MoSi_2$: Auch bei diesem System war die Frage von Interesse, ob $TaSi_2$ in die isotype (Ti, Mo)Si_2-Phase homogen übergeht. Die Löslichkeitsgrenzen bei 1300° C und der Verlauf der Gitterkonstanten

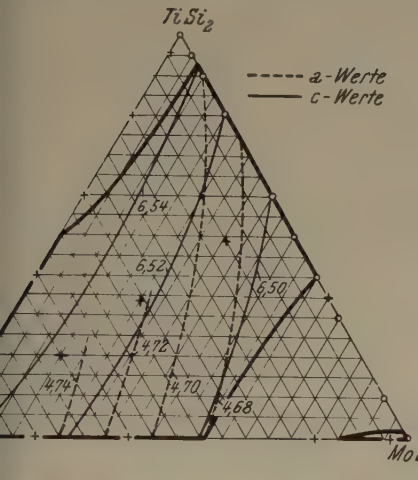


Abb. 17. Isothermer Schnitt (1300° C)

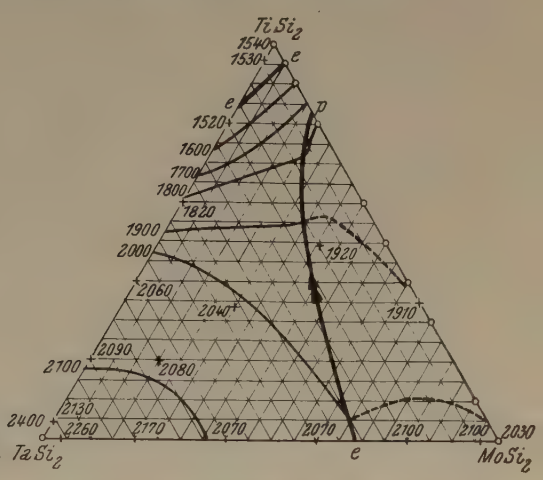


Abb. 18. Schmelzdiagramm $TiSi_2$—$TaSi_2$—$MoSi_2$

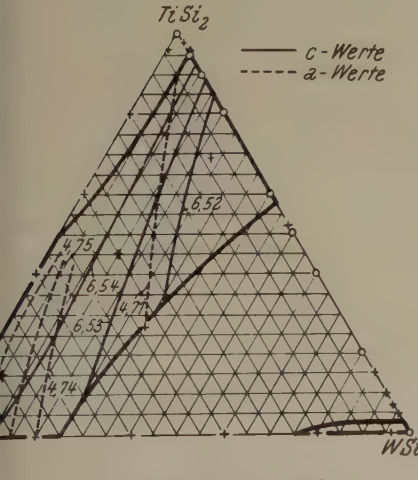


Abb. 19. Isothermer Schnitt (1300° C)

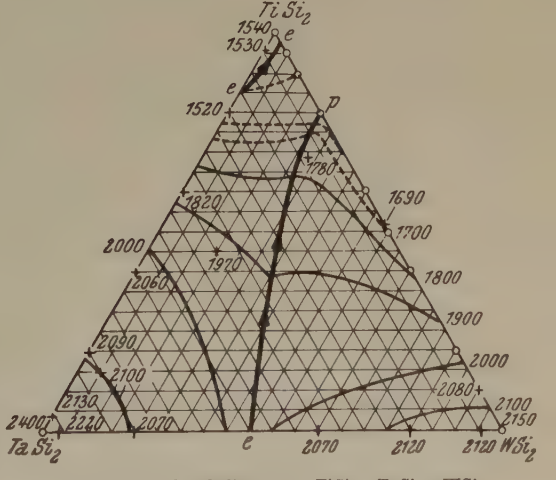


Abb. 20. Schmelzdiagramm $TiSi_2$—$TaSi_2$—WSi_2

im ausgedehnten homogenen *C* 40-Bereich gehen aus Abb. 17 hervor. Die Untersuchung des Schmelzverhaltens führte unter Berücksichtigung der in den Randsystemen herrschenden Verhältnisse zur Annahme einer Schmelzrinne zwischen dem Peritektikum ($TiSi_2$—$MoSi_2$) und dem Eutektikum ($TaSi_2$—$MoSi_2$) (Abb. 18).

$TiSi_2$—$TaSi_2$—WSi_2: Wegen der weitgehenden kristallchemischen Ähnlichkeit von $MoSi_2$ und WSi_2 ist dieses Pseudodreistoffsystem wieder ganz analog aufgebaut wie das oben beschriebene (Abb. 19 und 20).

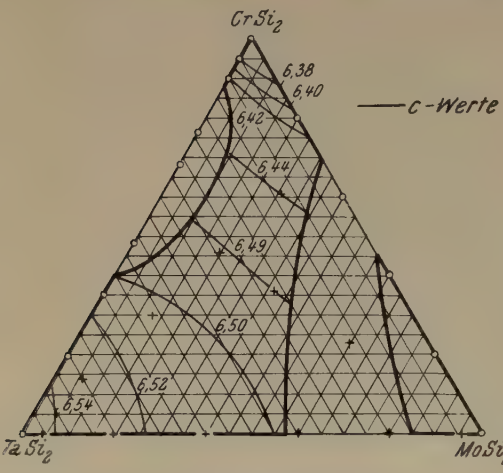


Abb. 21. Isothermer Schnitt (1300° C)

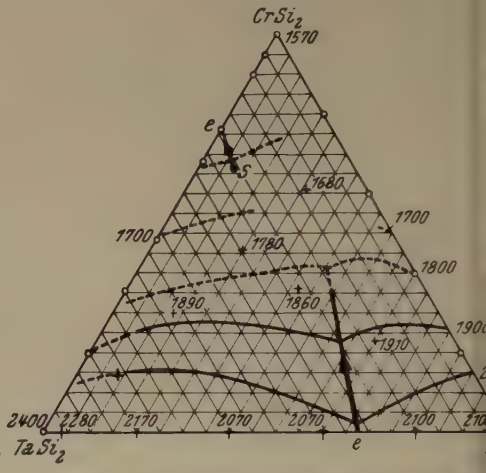


Abb. 22. Schmelzdiagramm $CrSi_2$—$TaSi_2$—$MoSi_2$

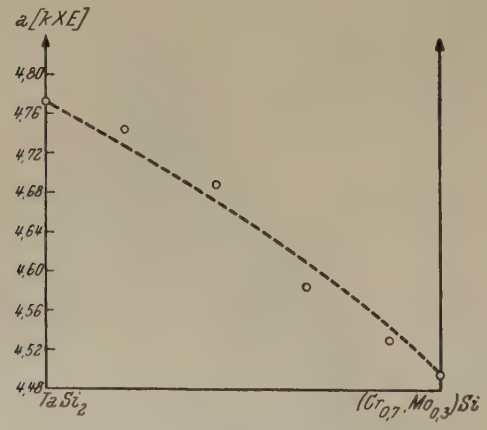


Abb. 23

$TaSi_2$—$CrSi_2$—$MoSi_2$: Wie bereits erwähnt, läßt sich die Mischungslücke zwischen $CrSi_2$ und $TaSi_2$ durch Zusatz von $TiSi_2$ überbrücken. Aus dem folgenden isothermen Schnitt geht hervor, daß dies auch durch $MoSi_2$-Zugabe möglich ist (Abb 21). $MoSi_2$ liegt gleichfalls hinsichtlich der Größe des Metallatoms zwischen $TaSi_2$ und $CrSi_2$. Dementsprechend ist im Schmelzdiagramm wieder mit der Ausbildung eines singulären Punktes zu rechnen (Abb. 22). Die im Randsystem $TaSi_2$—$MoSi_2$ beginnende eutektische Rinne endet als peritektische in $CrSi_2$—$MoSi_2$. Abb. 23 gibt den Gitterkonstantenverlauf der *C* 40-Phase im Schnitt $TaSi_2$—$(Cr_{0,7}, Mo_{0,3})Si_2$ wieder.

Wir danken den Herren Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* von der Metallwerke Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol für ihre tatkräftige Unterstützung.

Beitrag zum Mechanismus der Äthylenoxydpolymerisation an Phenol*

Von

O. Bobleter

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck

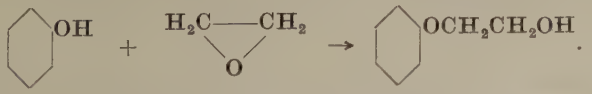
Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 13. April 1956)

Durch Absorption des unverbrauchten Äthylenoxyds wurde der Umsatz der Äthylenoxydpolymerisation an das Kopfmolekül Phenol gemessen. Bei der Gegenüberstellung dieser Werte mit den früher durch fraktionierte Destillation gewonnenen stellte sich eine sehr gute Übereinstimmung heraus. Um den Mechanismus der Reaktion genauer beschreiben zu können, wurden auch Meßreihen mit Dimethylanilin als Katalysator durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei der Einmol-Umsatzgrenze kein Sprung in der Umsatz-Zeit-Kurve auftritt, sondern diese durchgehend geradlinig verläuft. Für die verwendeten Konzentrationsbereiche kann $d[\text{Phenol}]/dt = d[\text{Äthylenoxyd}]/dt = k \cdot [\text{Katalysator}]$ als Reaktionsgleichung angegeben werden. Für 60° C liegen die Geschwindigkeitskonstanten bei zirka 0,2 Min.$^{-1}$ und die Aktivitätsenergie der Bruttoreaktion beträgt 16 kcal.

Einleitung

Es wurde bereits in früheren Arbeiten[1, 2] die Kinetik der Anlagerung von Äthylenoxyd an das Kopfmolekül Phenol mit Natriumphenolat als Katalysator untersucht und gezeigt, daß sich zuerst nur ein Mol Äthylenoxyd anlagert, daß sich also in der ersten Stufe nur Monoglykolmonophenyläther bildet:

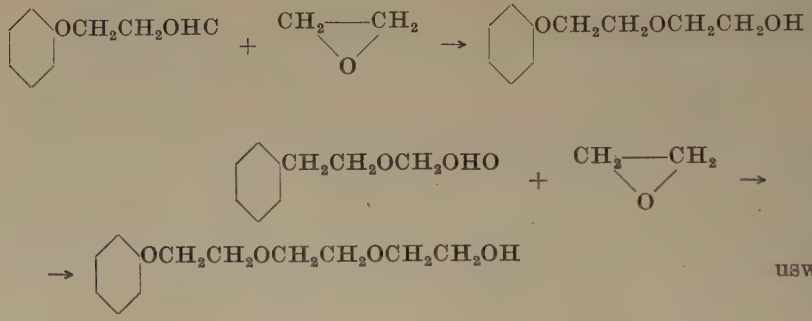


* Zum Teil anläßlich der Generalversammlung des Vereines Österr. Chemiker im September 1954 in Klagenfurt vorgetragen.

[1] *F. Patat, E. Cremer* und *O. Bobleter*, Mh. Chem. **83**, 322 (1952).

[2] *F. Patat, E. Cremer* und *O. Bobleter*, J. Polymer. Sci. **12**, 489 (1954).

Miller und Mitarbeiter[3] hatten auch bei sehr hohen Temperaturen (190 bis 270° C) gefunden, daß der erste Schritt der Äthylenoxydanlagerung zum Monoglykolphenyläther führt. Geht man von Monoglykolmonophenyläther aus, so tritt eine gleichzeitige Abreaktion zu höheren Produkten auf:



Während wir früher die Reaktion durch Bestimmung der Produkte mittels fraktionierter Destillation untersucht haben, wird in der vorliegenden Arbeit (siehe auch [2]) nach Absorption des unverbrauchten Äthylenoxydes das in der Probe polymer verbleibende Äthylenoxyd zurückgewogen und dadurch bestimmt. Darüber hinaus wird auch Dimethylanilin als Katalysator verwendet, um kinetische Vergleiche anstellen zu können und damit auch die Wirkungsweise eines anderen Katalysators der Untersuchung zuzuführen.

Versuchsführung

Es wurden kleine ungefähr birnenförmige Glaskölbchen (im Mittel 25 bis 30 ccm Inhalt) als Reaktionsgefäße verwendet. Nach Einführung des Katalysator-Phenolgemisches und der entsprechenden Äthylenoxydmenge wurde das Kölbchen durch Abschmelzen verschlossen und im Thermostaten der entsprechenden Reaktionstemperatur ausgesetzt. Im Anschluß daran wurden nach der gewünschten Reaktionszeit die Gefäße zur Abstoppung der Reaktion abgekühlt und an der mittleren Einschnürung abgesprengt. Konz. Schwefelsäure entzog dann in einem Exsikkator dem Reaktionsgemisch das nicht umgesetzte Äthylenoxyd, wonach die Gesamtreaktionsmenge zurückgewogen werden konnte. In Blindversuchen wurde die Absorption des freien Äthylenoxydes unter den gegebenen Bedingungen bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß das nicht umgesetzte Äthylenoxyd in 24 Stdn. quantitativ dem Reaktionsgemisch entzogen war. Nach dieser Zeit wird langsam auch vorhandenes Phenol, Monoglykolphenyläther, Diglykolphenyläther usw. absorbiert, doch verläuft die Absorptionszeitkurve bei diesem Zeitpunkt so flach, daß auch beim Unterbrechen der Absorption zu einem etwas früheren oder späteren Zeitpunkt kein wesentlicher Fehler resultiert.

[3] *A. S. Miller, B. Bann* und *R. D. Thrower*, J. Chem. Soc. London **1950**, 3623.

Es wurden dieselben Reaktionsstoffe verwendet, wie sie in der zitierten Arbeit[1] beschrieben sind. Der Natriumphenolat-Katalysator wurde durch einen direkten Ansatz von Na-Metall in Phenol überprüft. Damit sind drei verschiedene Natriumphenolat-Katalysatoren zum Einsatz gekommen, die quantitativ dieselben Umsätze bewirkten.

Als (N,N)-Dimethylanilin wurde eine p. a.-Substanz verwendet. Als Reaktionseinsätze wurde etwa 0,5 bis 1 g Phenol mit zirka 1% Katalysator und 150 bis 200 Gew.-% Äthylenoxyd (auf Phenol bezogen) eingewogen.

Versuchsergebnisse

Ein Vergleich der mit den zwei verschiedenen Analysenmethoden untersuchten und durch Na-Phenolat katalysierten Reaktion ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Umsatzwerte (Abb. 1). Die Reaktion

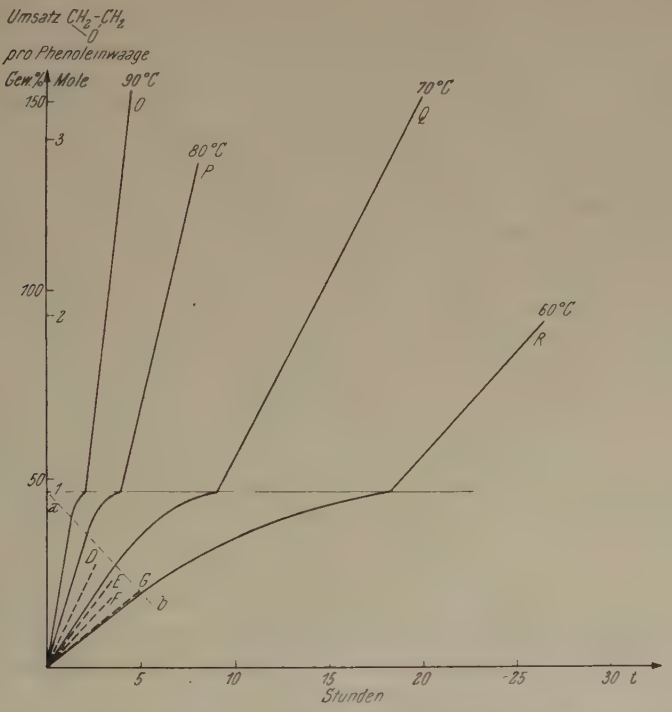


Abb. 1. Umsatz von Äthylenoxyd in Abhängigkeit von der Zeit. Na-Phenolat als Katalysator

D: 70° C, 1,30 Gew.-% C_6H_5ONa als Katalysator
E: 70° C, 0,85 „ „ „ „
F: 60° C, 1,30 „ „ „ „
G: 68° C, 0,61 „ „ „ „
(*G* ad corr. in [1])
O: 90° C, 0,98 Gew.-% C_6H_5ONa als Katalysator
P: 80° C, 0,98 „ „ „ „
Q: 70° C, 0,98 „ „ „ „
R: 60° C, 0,98 „ „ „ „
(Gewichtsproz. Katalysator sind auf Einwaage Phenol + Katalysator bezogen)

konnte über einen weiteren Bereich verfolgt werden, als bei den früheren Messungen. In Richtung auf den 1-Mol-Umsatz fällt die Umsatz-Zeitkurve von ihrer anfänglichen Gradlinigkeit ab. Bei nicht zu geringen Katalysatorkonzentrationen kann nach einer gewissen Reaktionszeit eine starke Trübung festgestellt werden, die im späteren Reaktionsverlauf wieder verschwindet. Diese entstehende Trübung kann als Ausfallen des Natriumphenolatkatalysators bei den durch die Reaktion

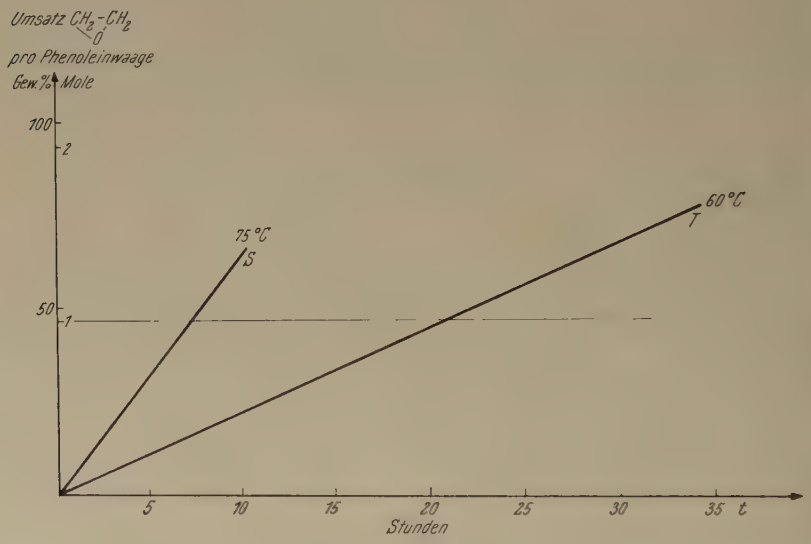


Abb. 2. Umsatz von Äthylenoxyd in Abhängigkeit von der Zeit. Dimethylanilin als Katalysator
S: 75° C, 0,71 Gew.-% Dimethylanilin als Katalysator
T: 60° C, 0,71 „ „ „ „
(Gewichtsproz. Katalysator sind auf Einwaage Phenol + Katalysator bezogen)

geänderten Lösungsbedingungen verstanden werden, was wiederum den Abfall in der Umsatzkurve deutet. Die Linie *a* - - - *b* gibt die Grenze des gradlinigen Umsatzverlaufes an. Nach dem ersten angelagerten Mol Äthylenoxyd verläuft die Umsatz-Zeitkurve wieder geradlinig weiter. Es bilden sich dann die verschiedenen höher polymeren Produkte, während in der 1. Stufe nur Monoglykolmonophenyläther entsteht.

In weiteren Ansätzen wurde Dimethylanilin als Katalysator eingesetzt. Abb. 2 gibt die Resultate dieser Messungen wieder. Als wesentlicher Unterschied gegenüber der mit Na-Phenolat katalysierten Reaktion ergab sich das Fehlen des Sprunges bei der 1. Molgrenze. Die Umsatzgrößen sind in beiden Reaktionen überraschenderweise wenig voneinander verschieden.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Äthylenoxydanlagerung läuft über einen Carboniumionen-Mechanismus. Im wäßrigen Medium wurde von *Brönsted*[4] die neutrale und säurekatalysierte Anlagerung gemessen. In einem verhältnismäßig engen Bereich fand er die Reaktion von der OH-Ionenkonzentration unabhängig. Von *Lichtenstein*[5] wurde jedoch festgestellt, daß auch eine starke OH-Ionenabhängigkeit den Äthylenoxydumsatz bestimmt. Er konnte dabei zeigen, daß die Wasseranlagerung an das Äthylenoxyd ihrem Charakter nach zwischen der Äther- und Esterverseifung liegt. Für Ester- und Amidhydrolyse wird das Verhältnis der basen- zur säurekatalysierten Reaktion K_{OH^-}/K_{H^+} zu etwa 10^4 gefunden. Bei Äthylenoxyd resultiert 10^{-2}, während normale Äther auf Grund ihrer rein säurekatalysierten Verseifung eine Zahl mit sehr hohen negativen Exponenten liefern müssen. Von den beiden Autoren wurde bei allen (neutralen, säure- und basenkatalysierten) Reaktionen ein Salzeffekt festgestellt. Auch in unserer früheren Arbeit (Tabelle 1[1]) erwies sich der Umsatzanstieg etwas größer, als er entsprechend einem direkt proportionalen Ansteigen mit der Katalysatorkonzentration zu erwarten wäre. Für dieses geringfügige Abweichen von der Formel $d[(OH_2 \cdot CH_2O)]/dt = K$ [Katalysator] ist dementsprechend auch ein Salzeffekt verantwortlich zu machen.

Lichtenstein bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Äthylenoxyd-Katalysator-Konzentration (inklusive einer geringen Korrektur für spontane H_2O-Addition und Salzeffekt) bei 70,3° C zu 0,366 ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}$). Wir fanden in konzentrierter Äthylenoxyd-Phenol-Lösung, also unter sehr veränderten Bedingungen, Umsätze, die in derselben Größenordnung liegen.

Brönsted[4] zeigte, daß die anionische Anlagerungsgeschwindigkeit für das Äthylenoxyd bei 20° C innerhalb von zwei Zehnerpotenzen liegt: $k_{J^-} = 6{,}0 \cdot 10^{-2}$, $k_{\text{Essigsäure + Acetat}} = 3{,}7 \cdot 10^{-4}$ und $k_{Cl^-} = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$). Die Basenkatalyse nimmt, unter Berücksichtigung der *Lichtenstein*schen Versuche, mit $k_{OH^-} = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$) einen Mittelwert ein. Alle diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Geschwindigkeiten der anionischen Anlagerung an das Äthylenoxyd in ihrer Abhängigkeit von Substanz und Lösungsmittel keine sehr bedeutenden Unterschiede aufweist.

Die Aktivierung des Äthylenoxydes erfolgt durch stark ionogene Verbindungen oder Ionen. Dieser Aktivierungsvorgang wird langsam und daher zeitbestimmend sein, während die Abreaktion mit dem Anion

---

[4] *J. N. Brönsted, M. Kilpatrick* und *M. Kilpatrick*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 428 (1929).

[5] *H. J. Lichtenstein* und *G. H. Twigg*, Trans. Faraday Soc. **44**, 905 (1948).

sehr rasch verläuft[6]. Darüber hinaus wird nicht immer das aktivierende Anion mit dem Äthylenoxyd abreagieren, sondern es kann auch ein anderes Anion mit bevorzugter Reaktionswahrscheinlichkeit sich zur entsprechenden Verbindung anlagern.

Die mit Dimethylanilin angesetzten Versuche ergaben, daß auch diese Reaktion in den Bereich anionischer Anlagerungen paßt. Die Verdrängung des aktivierenden Dimethylanilins durch Phenoxy- und Alkoxygruppen und deren Abreaktion geschieht von beiden Gruppen in annähernd demselben Maße, so daß keine Stufe (Abb. 2) nach der Einmolgrenze mehr auftritt.

Versuche mit tertiärem Amin, Propylenoxyd und Alkohol wurden von *H. Chitwood* und *B. T. Freure*[7] durchgeführt und zeitigten sowohl dieselben Reaktionsprodukte sowie vergleichbare Ausbeute mit den Ansätzen, die durch NaOH und $NaOC_2H_5$ katalysiert wurden.

Äthylenoxyd, Wasser und Trimethylamin geben[8] im Einschlußrohr die starke Tetrammoniumbase Cholin $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]OH$. Da mit Feuchtigkeitsspuren die entsprechende Tetrammoniumbase des Dimethylanilins entstehen könnte, wurden Ansätze von Dimethylanilin, Äthylenoxyd und Wasser in ätherischer Lösung bei 20 und 50° C gemacht, die negativ verliefen. Bei den Versuchsbedingungen, die für unsere kinetischen Versuche angewendet wurden, entsteht jedoch in einer Nebenreaktion in geringer Menge eine starke Base.

Da die Annahme, daß sich das Äthylenoxyd mit dem Katalysator zu einem aktivierten Komplex verbindet, naheliegt, wurden einige UV-Absorptionsspektren aufgenommen.

Aus Analogiegründen zu den Arbeiten von *Hiroshi Tsubomura*[9], der die Wirkung der H-Bindung auf die OH-Bande des Phenols im Infrarot-Absorptionsgebiet bei der Einwirkung verschieden polarer Verbindungen mißt, war für unsere Versuche kaum eine Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums zu erwarten. In der erwähnten Arbeit wurde z. B. ein Maximum der Phenol-OH-Bande von 3360 cm^{-1} bei Anwesenheit von Äthyläther gemessen, während 3480 cm^{-1} für das Maximum bei Acetonitrilzugabe erhalten wurde. Wenn sich die zwischenmolekulare Bindung des zyklischen Äthers Äthylenoxyd an den Katalysator (z. B. Dimethylanilin) unter ähnlicher Energiegröße abwickelt, wie sich dies bei Äthern und anderen Verbindungen zu Phenol abspielt, so genügt dieser Betrag nicht, um im UV-Gebiet eine Absorptionsmaximumverschiebung hervorzurufen. Es war also höchstens eine Veränderung in

[6] Z. B. *C. K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry. London: G. Bell and Sons Ltd. 1953.

[7] J. Amer. Chem. Soc. **68**, 680 (1946).

[8] *A. Wurtz*, A. Spl. **6**, 201 (1868).

[9] *Hiroshi Tsubomura*, J. Chem. Physics **23**, 2130 (1955).

der Höhe des Absorptionsmaximums zu erwarten. Abb. 3 gibt die UV-Absorptionsmeßwerte in alkohol. Lösung (I) und unter Zugabe von Äthylenoxyd (II) wieder. Dabei zeigt sich, daß das Absorptionsmaximum keine Verschiebung in Richtung anderer Wellenlängen aufweist. Ein kleiner Unterschied in der Höhe des Maximums wurde gefunden. Dieser ist aber zu gering, um als Beweis für die Existenz einer Zwischenverbindung herangezogen zu werden.

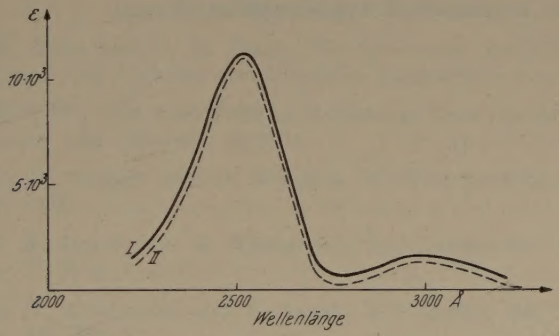


Abb. 3. Absorptionskurve des (N,N)-Dimethylanilins in alkohol. Lösung
I: Dimethylanilin in Alkohol
II: Dimethylanilin in Alkohol + Äthylenoxyd

Es ist durchaus denkbar, daß im Sinne *Ingolds*[6] die langsame Aktivierungsreaktion und schnelle Abreaktion des Äthylenoxydes die Konzentration der zu erwartenden Zwischenverbindungen so klein halten, daß ihr analytischer Nachweis außerordentlich schwierig ist.

Da bei verhältnismäßig großem Äthylenoxydüberschuß gearbeitet wurde, läßt sich die Reaktion von letzterem unabhängig mit der Gleichung

$$d[(CH_2CH_2O)]/dt = k\,[\text{Katalysator}] \qquad (1)$$

beschreiben. In Tabelle 1 sind die mit verschiedenen Katalysatoren gemessenen Reaktionsdaten zusammengestellt.

Tabelle 1

Temp. °C	Katalysator	Reaktionsgeschwindigkeit Konstante (min^{-1})	Aktivierungsenergie kcal	Bemerkung
60	Natriumphenolat	$k = 0{,}186$	15,8	linearer Teil der I. Stufe
60	Natriumphenolat	$k = 0{,}263$	16,4	II. Stufe
60	(N,N)-Dimethylanilin .	$k = 0{,}146$	16,2	—

Die Geschwindigkeitskonstanten sind etwas verschieden, die Aktivierungswärmen aber innerhalb der Fehlergrenze gleich. In Anbetracht der Ähnlichkeit aller anionischen Anlagerungen an das Äthylenoxyd sind diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Versuchen anderer Autoren.

Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* bin ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen und Frl. *M. Kniepmeyer* für die Mithilfe bei den Messungen zu herzlichem Danke verpflichtet.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Gutmann, V., und **H. Tannenberger.** Wasserfreie Oxonitrate des Titans und Zirkoniums 421

Kudielka, H., und **H. Nowotny.** Disilizidsysteme 471

Nowotny, H., B. Lux und **H. Kudielka.** Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff 447

Organische Chemie und Biochemie

Clar, E., W. Kelly und **R. M. Laird.** Die Synthesen des Terrylens und Quaterrylens und über das vermeintliche Quaterrylen von A. Zinke.. 391

Limontschew, W., und **Lore Pelikan-Kollmann.** Über die Kondensation von Benzoin und Resorcin. 2. Mitt. 399

Schlögl, K., F. Wessely und **H. Woidich.** Konstitutionsermittlung von Peptiden VIII 425

Ziegler, E., H. Junek und **G. Wildtgrube.** Zur Chemie des 4-Hydroxycumarins. V. Mitt. 386

Ziegler, E., G. Wildtgrube und **H. Junek.** Zur Chemie des 4-Hydroxycumarins. VI. Mitt. 439

Zigeuner, G., und **W. Hoselmann.** Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. XV. Mitt. 406

Fortsetzung von der IV. Umschlagseite

grades der erwähnten Wärmekraftmaschinen wären aber weit höhere Arbeitstemperaturen sehr erwünscht. Noch extremere Temperaturforderungen liegen bei Düsenwerkstoffen vor. Als Zukunftswerkstoffe für hohe und höchste Temperaturbereiche kommen **hochschmelzende Metalle** und **deren Legierungen, metallische** und **nichtmetallische Hartstoffe, Oxyde** und **Graphit** in Frage, ferner Kombinationen metallischer und nichtmetallischer Komponenten, die in engerem Sinne als **Cermets** definiert werden.

Was die korrosionschemischen Fragen von Sinterwerkstoffen betrifft, so sind diese insbesondere für den chemischen Apparatebau und heute besonders beim Bau von Atomreaktoren von größter Wichtigkeit. In letzterem Falle treten ja durch Neutronenbeeinflussung und bei gewissen Konstruktionen durch überhitzte Metallschmelzen ganz neuartige Korrosionsprobleme auf.

Höchstschmelzende Metalle und deren Legierungen, Hartstoff-Bindemetall- und Metall-Metalloxyd-Kombinationen können meist nur auf dem Sinterwege zu Formkörpern verarbeitet werden. Bei der Entwicklung und der zukünftigen praktischen Herstellung von Hochtemperaturwerkstoffen ist daher die Sintertechnik von ausschlaggebender Bedeutung.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte ist der Stoff des Buches in vier Teile gegliedert. Der erste Teil befaßt sich mit **theoretischen Fragen.** Der zweite, umfangreichere Teil behandelt die Fragen der besonders aussichtsreichen **metallischen Hartstoffe** von Art der hochschmelzenden **Karbide, Boride** und **Silizide** und der aus diesen hergestellten **Sonderhartmetalle.** Im dritten Teil werden die **hochschmelzenden Übergangsmetalle** und deren Legierungen besprochen. Der vierte Teil umfaßt die Vorträge über Werkstoffe, die sich aus **metallischen** und **nichtmetallischen Komponenten** zusammensetzen.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

IN STACKS

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Redakteure: **J. A. Christiansen, A. I. Virtanen, O. Hassel** und **Karl Myrbäck**

Sekretär:

Fil. lic. Gunnar Neumüller, Biokemiska Institutet, Stockholm Va, Schweden

Anzeigenchef:

Dipl. Ing. **Harald Nyberg,** Parkgatan 7 A 14, Helsingfors, Finnland

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: **J. A. Christiansen** (Pres.), **N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen.** — Finnland: **A. I. Virtanen** (Pres.), **K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila.** — Norwegen: **O. Hassel** (Pres.), **A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen.** — Schweden: **K. Myrbäck** (Pres.), **E. Adler, H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.**

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten,
Band 5 (1951) 1442 Seiten, **Band 6** (1952) 1590 Seiten,
Band 7 (1953) 1444 Seiten.

Bezugspreis ab Band 8 (1954) $ 12.— zuzüglich Postgebühren.

Die bisher erschienenen Bände, von denen nur noch geringe Restbestände vorhanden sind, kosten pro Band $ 8.50. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Ejnar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen (Dänemark), erfolgen.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Soeben erschien:

Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe

Vorträge, gehalten auf dem 2. Plansee-Seminar „De Re Metallica", 19. bis 23. Juni 1955, Reutte/Tirol

Herausgegeben von

F. Benesovsky

Leiter der Versuchsanstalt, Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol

Mit 347 Textabbildungen, 4 Farbbildern und 74 Tabellen
VIII, 472 Seiten. Gr.-8°. 1956

Ganzleinen S 260.—, DM 43.30, sfr. 44.30, $ 10.30

Im Zeitalter des Turbinen- und Raketenantriebes und zu Beginn des friedlichen Einsatzes der Atomenergie haben warmfeste und korrosionsbeständige Werkstoffe aller Art größte, sozusagen fundamentale Bedeutung. Bekanntlich erlauben die heute hergestellten besten warmfesten Legierungen Arbeitstemperaturen von allerhöchstens 850 bis 900°. Zwecks Erhöhung des Wirkungs-

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Printed in Austria